

**PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS Y TECNOLOGÍAS QUÍMICAS
FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CÁDIZ**



**Síntesis y Estudios de Catalizadores Nanoestructurados de Óxido de
Cerio soportado sobre Óxido de Magnesio con baja cantidad en
Lantánido**

Juan José Sánchez Gil

Puerto Real, Enero de 2013

**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LOS MATERIALES E INGENIERÍA
METALÚRGICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CÁDIZ**



**Síntesis y Estudios de Catalizadores Nanoestructurados de Óxido de
Cerio soportado sobre Óxido de Magnesio con baja cantidad en
Lantánido**

Memoria que presenta el Licenciado.:

D. JUAN JOSÉ SÁNCHEZ GIL

Para optar al Título de Máster en Ciencias y Tecnologías Químicas

Puerto Real, Enero de 2013

D. JOSÉ JUAN CALVINO GÁMEZ, CATEDRÁTICO DE QUÍMICA INORGÁNICA
Y D^a. MARÍA DEL PILAR YESTE SIGÜENZA DOCTORA CONTRATADA DEL
DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LOS MATERIALES E INGENIERÍA
METALÚRGICA Y QUÍMICA INORGÁNICA DE LA UNIVERSIDAD DE CÁDIZ.

HACEN CONSTAR: Que el trabajo de investigación titulado “Síntesis y Estudio de Catalizadores Nanoestructurados de Óxido de Cerio soportado sobre Óxido de Magnesio con bajo contenido en Lantánido”, constituye la memoria que presenta D JUAN JOSÉ SÁNCHEZ GIL, para aspirar al grado de Máster en Ciencias y Tecnologías químicas y ha sido realizado íntegramente en los laboratorios del DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LOS MATERIALES E INGENIERÍA METALÚRGICA Y QUÍMICA INORGÁNICA de esta Universidad, bajo nuestra dirección. Ha sido supervisada por nosotros y consideramos que reúne los requisitos para optar al grado de Máster

Y para que así conste, expedimos y firmamos el presente informe en Puerto Real, Cádiz, a dieciséis de enero de dos mil trece.

Fdo: JOSÉ JUAN CALVINO GÁMEZ Fdo: MARÍA DEL PILAR YESTE SIGÜENZA

D. JOSÉ MARÍA RODRIGUEZ-IZQUIERDO GIL, CATEDRÁTICO DE QUÍMICA INORGÁNICA Y DIRECTOR DEL DEPARTAMENTO DE DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LOS MATERIALES E INGENIERÍA METALÚRGICA Y QUÍMICA INORGÁNICA DE LA UNIVERSIDAD DE CÁDIZ.

HACE CONSTAR: Que el trabajo de investigación titulado “Síntesis y Estudio de Catalizadores Nanoestructurados de Óxido de Cerio soportado sobre Óxido de Magnesio con bajo contenido en Lantánido”, constituye la memoria que presenta D/D^a JUAN JOSÉ SÁNCHEZ GIL, para aspirar al grado de Máster en Ciencias y Tecnologías químicas y ha sido realizado íntegramente en los laboratorios del Departamento de Ciencias de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica de esta Universidad, bajo la dirección del profesor JOSÉ JUAN CALVINO GÁMEZ y la doctora MARÍA DEL PILAR YESTE SIGÜENZA.

Y para que así conste, expedo y firmo el presente informe en Puerto Real, Cádiz, a quince de enero de dos mil trece.

Fdo.: Dr. D. José María Rodríguez-Izquierdo Gil

Director del Departamento

“La posibilidad de realizar un sueño es lo que hace que la vida sea interesante”

Paulo Coelho

Agradecimientos

José Calvino “Nada hay en la mente que no haya estado antes en los sentidos”

Aristóteles

Por mostrarme el camino en la investigación, ayudarme y aconsejarme. Por enseñarme que una idea se puede convertir en una realidad.

Pili “Las grandes cosas se logran por gente con talento que cree que puede lograrlas”

Warren G. Bennis.

Por ayudarme tanto, guiarme, enseñarme, y soportarme en todo momento. Sin su ayuda esto no habría sido posible.

Miguel Tinoco “El tiempo es una de las pocas cosas importantes que nos quedan”

Salvador Dalí.

Y él usó una parte del suyo, en ayudarme y enseñarme sobre todo esas partes de microscopia que tanto interés y tantas horas le ha puesto.

Susana Trasobares y el equipo del CEA-Grenoble “Solo un exceso es recomendable en el mundo: el exceso de gratitud” Jean de la Bruyère

Agradezco el tiempo y el interés puesto en este trabajo.

A Compañeros profesores del Departamento “Nunca se ha logrado nada sin entusiasmo” Emerson

Por la ayuda mostrada, por el gran ambiente que se vive entre esas paredes, y ese entusiasmo por lo que hacen.

A mis padres y mi hermana “Los deseos de nuestra vida forman una cadena, cuyos eslabones son las esperanzas” Lucio Anneo Séneca

Porque todos los deseos y esperanzas que he tenido en mi vida se han hecho realidad gracias a ellos, estando ahí siempre apoyándome y comprendiéndome.

Índice

1-Introducción y Objetivos.....	3
2-Equipamiento Experimental y Técnicas de Caracterización.....	10
2.1-Equipamiento para preparación de muestras.....	10
2.1.1-Horno Mufla.....	10
2.1.2-Termostato de enfriamiento de la prolina de LAUDA.....	10
2.1.3-Sistema de Tratamiento Químico-térmico de las muestras.....	10
2.2-Estudios Estructurales.....	11
2.2.1-Difracción de Rayos X (DRX).....	11
2.2.2-Microscopía Electrónica (HRTEM,HAADF, EELS, EDX y Tomografía).....	12
2.3-Estudios de Composición Química.....	14
2.3.1-Espectroscopía Atómica de Emisión por Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-AES).....	14
2.3.2-Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	15
2.4- Estudio de las Propiedades Redox.....	16
2.4.1-Reducción Térmica Programada (TPR).....	16
2.4.2-Análisis Termogravimétrico (ATG).....	17
2.4.3-Adsorción Volumétrica de Oxígeno.....	18
2.5-Estudio de las Propiedades Texturales.....	19
2.5.1-Adsorción-Desorción Volumétrica de N ₂ a 77K.....	19
2.6-Gases y Reactivos.....	19
3-Síntesis de los Catalizadores CeO₂/MgO.....	21
3.1-Síntesis del óxido de magnesio soporte.....	21
3.2-Síntesis del óxido de cerio soportado sobre óxido de magnesio.....	21
3.3-Tratamiento químico-térmico de los catalizadores.....	23
4-Resultados.....	25
4.1- Espectroscopía Atómica de Emisión por Plasma de Acoplamiento Inductivo....	25
4.2- Estudio textural: Adsorción Volumétrica de N ₂	26

4.3- Difracción de Rayos X.....	30
4.4- Medidas de la Capacidad de Almacenamiento de Oxígeno.....	35
4.5-Técnicas de Análisis Térmico.....	37
4.6- Microscopía Electrónica.....	43
4.7- Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X.....	74
5-Discusión.....	80
6-Conclusiones.....	85
7-Bibliografía.....	89

1 – Introducción y Objetivos

La Nanociencia y la Nanotecnología son áreas de investigación y desarrollo (I+D) actualmente en auge. Si bien la frontera entre ambas disciplinas resulta muy difusa, la primera se refiere fundamentalmente a cuestiones relacionadas con la síntesis, caracterización de la estructura y propiedades, físicas y químicas, de objetos materiales cuyas dimensiones características se encuentran en la escala del nanómetro, típicamente en el intervalo de 1-100 nanómetros. La Nanotecnología se enfocaría, por su parte, en el diseño, fabricación, manipulación y aplicación final de los materiales constituidos por estas entidades nanométricas, en dispositivos funcionales.

En estas disciplinas se plantea continuamente la necesidad de dar explicación razonable a nuevos fenómenos que surgen al llevar la materia a estas escalas de tamaño y que son susceptibles de ser utilizables en aplicaciones tanto macroscópicas como microscópicas. De hecho, las aplicaciones de las nanotecnologías son cada vez más visibles y parece claro que su impacto en el futuro próximo se dejará sentir de forma creciente en la vida cotidiana.

En este ámbito cobra cada día más fuerza el concepto de Nanocatálisis, que pudiera entenderse en su forma más simple como la aplicación de los nanomateriales como catalizadores. En mayor detalle, podríamos decir que la Nanocatálisis trataría del control, a la escala nanométrica o atómica, de las propiedades estructurales y composicionales de los catalizadores tradicionales, para adecuarlos a comportamientos catalíticos macroscópicos bien definidos. Este es un campo que está experimentando un crecimiento vertiginoso, con aplicaciones tanto en Catálisis Homogénea como en Catálisis Heterogénea (**Figura1**).

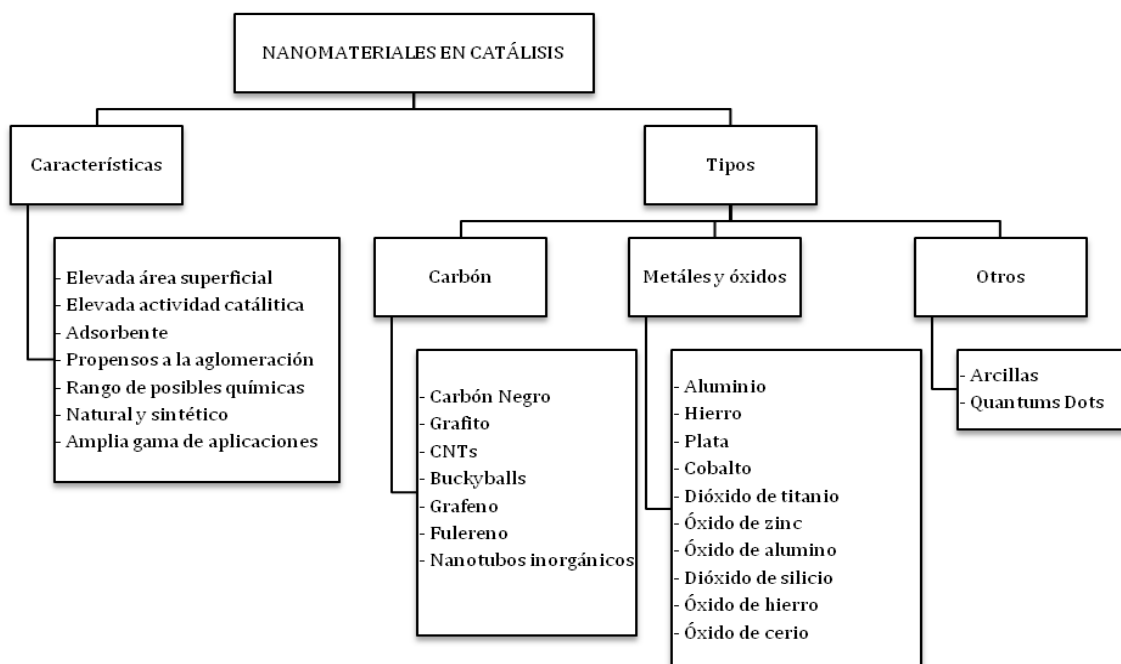


Figura 1. Nanomateriales en catálisis

Uno de los objetivos claves de la investigación en Nanocatálisis es el de producir materiales con una alta actividad y selectividad, con bajo consumo de energía y con una larga vida útil. Estos objetivos se pueden lograr controlando multitud de parámetros estructurales cuales son: el tamaño, la forma, la distribución espacial, la composición de la superficie, la estructura electrónica o la estabilidad térmica y química de nanopartículas individuales. Otro parámetro de diseño de elevado interés es el de la modulación de las interacciones estructurales y electrónicas que pueden establecerse entre los distintos componentes nanoestructurados presentes en sistemas de tipo multicomponente.

En este ámbito las Tierras Raras, entre ellos los lantánidos, juegan un papel destacado, ya que sus excepcionales propiedades derivadas de sus configuraciones electrónicas son aprovechadas de muy diversa forma en el campo de la

nanotecnología¹. Muchas de las tecnologías que se incorporan en aparatos electrónicos se basan en la aplicación de las Tierras Raras como por ejemplo en semiconductores, condensadores y sensores². Actualmente, la investigación sobre el uso de los compuestos con lantánidos crece rápidamente, especialmente en relación a los elementos cerio, lantano y europio³. El óxido de cerio tiene numerosas aplicaciones, utilizándose comúnmente para fabricar conductores iónicos, condensadores, semiconductores y cátodos. Los cristales de CeO_2 se utilizan para pulir instrumentos ópticos de alta precisión. Además, puesto que el CeO_2 absorbe luz ultravioleta (UV), se emplea en lentes para soldar y en materiales que requieren estabilización ante los efectos de la luz UV⁴. También se utiliza en la fabricación de sensores de gases⁵ como el NO_2 y CO en el caso de los óxidos mixtos de Ce-Ru.

Las nanopartículas de CeO_2 poseen propiedades fisicoquímicas poco comunes que les confieren capacidades para abarcar un amplio campo de aplicaciones. Algunas de sus características más importantes incluyen: capacidad para asociarse en forma no estequiométrica con el oxígeno y la fácil obtención de nanocristales de tamaño y morfología homogéneos por medio de diferentes métodos de preparación⁶.

Un uso importante del CeO_2 es en la catálisis de reacciones químicas, por ejemplo, en los convertidores catalíticos de los tubos de escapes de automóviles⁷. La utilización del CeO_2 en catálisis está íntimamente relacionada con la reversibilidad entre su forma oxidada y reducida. El CeO_2 , cuando está en condiciones reductoras (déficit de oxígeno en el medio), se reduce, manteniendo básicamente la misma estructura cristalina pero con la creación de vacantes de oxígeno en ella. Por otra parte, en condiciones oxidantes (exceso de oxígeno en el medio), el CeO_{2-x} (parcialmente reducido) se reoxida, rellenando las vacantes que se crearon anteriormente. Por tanto, el CeO_2 puede proporcionar o retirar oxígeno del medio según las necesidades del proceso⁸. Esta propiedad sirve para regular la presión de O_2 en una corriente (en los tubos de escape de los coches, por ejemplo), o para proporcionar oxígeno en alguna reacción catalítica⁹. La estructura del CeO_2 es tipo Fluorita, con una red fcc y el grupo espacial es Fm-3m ¹⁰. Esta estructura puede ser

definida como un empaquetamiento cúbico compacto de cationes Ce^{4+} , donde los aniones O^{2-} ocupan la totalidad de los huecos tetraédricos. Esto se traduce en que cada catión está coordinado por 8 iones O^{2-} equivalentes, en los vértices de un cubo, y cada anión a su vez se rodea tetraédricamente de 4 cationes¹¹. En la reducción se forman iones Ce^{3+} , estos al ser más grandes que los Ce^{4+} , 1.14 Å frente a 0.97 Å, producen un aumento en los parámetros de red, promoviéndose así la capacidad de almacenamiento de O_2 del CeO_2 .

Debido a la capacidad de intercambio de oxígeno, el CeO_2 es ampliamente utilizado en catálisis heterogénea^{12, 13}. No obstante, en la actualidad existe una competencia muy intensa por el acceso a las Tierras Raras. China acapara el 95% de la producción mundial y recientemente ha restringido sus exportaciones de forma importante, con el objetivo de asegurar su consumo interno y mantener su competitividad en el desarrollo y producción de tecnologías avanzadas¹⁴. Como consecuencia, el precio del óxido de cerio aumentó 766% en el periodo abril-octubre del año 2010; sin disminución en su demanda¹⁵, el precio del óxido de cerio se elevó desde los \$ 4,70 el kilo en abril de 2010 hasta los \$ 36 en Octubre del mismo año de acuerdo con Metal-Pages.

Es por ello que a día de hoy se espera que entre los impactos de la investigación en el ámbito de materiales a base de Tierras Raras en general, y en particular del CeO_2 , se encuentre el de la mejora en la eficiencia de su uso. En otras palabras que se puedan preparar materiales que, usando menores cantidades del óxido, ofrezcan las mismas o mejores prestaciones macroscópicas que los materiales convencionales no nanoestructurados. Se aplicaría en este caso el concepto, principio básico de la Química Verde, de “Economía atómica”; esto es, disminuir al mínimo el número de átomos necesarios para obtener una prestación macroscópica concreta o, dicho de otra forma, reducir al máximo el número de átomos en un material que no contribuyen en términos efectivos a la respuesta macroscópica.

En este contexto, el objetivo central de este trabajo ha sido el de la preparación de catalizadores con comportamientos redox mejorados y bajo contenido en cerio que permitan mejorar la eficiencia en el uso de este componente.

En lo que se refiere al comportamiento redox del CeO_2 , debemos indicar que su reducción se caracteriza por ser un proceso en dos etapas; una primera, de baja temperatura, en torno a 550°C , que se atribuye a la reducción del Ce^{4+} superficial, y una segunda, a temperaturas del orden de 850°C , que se asigna a la reducción del Ce^{4+} masivo. Es evidente que la preparación de óxidos de muy alta superficie constituye una vía para aumentar la eficiencia del intercambio redox a temperaturas bajas, pero es igualmente bien conocido que el óxido de cerio convencional de alta superficie presenta una baja estabilidad térmica, de forma que cuándo se calienta a altas temperaturas pierde en gran medida su superficie. Esta modificación textural conlleva, claro está, la desaparición de los efectos de reducción superficial¹⁶ y, por tanto, un deterioro significativo de sus propiedades redox a baja temperatura. En muchas aplicaciones el CeO_2 se ve expuesto puntualmente a ambientes térmicos agresivos, por lo que este deterioro textural y redox constituye una severa limitación en su comportamiento práctico, habiéndose realizado esfuerzos significativos para mejorar su estabilidad textural.

Para aumentar la estabilidad térmica del óxido de cerio y evitar los problemas de sinterización a alta temperatura, que hacen disminuir la capacidad de intercambio de oxígeno del CeO_2 con el medio¹⁷, se ha propuesto su uso en forma combinada con otros óxidos metálicos, en forma de óxido mixto, como por ejemplo Co_3O_4 , MnO_x , Al_2O_3 ó ZrO_2 ¹⁸⁻²⁴. La mezcla de dos óxidos diferentes ofrece no sólo una oportunidad para mejorar el rendimiento del óxido de metal involucrado, sino también para generar nuevos compuestos estables que conducen a propiedades físicas y químicas totalmente diferentes.

Frente a esta estrategia de preparar óxidos mixtos que se ha venido ensayando hasta el momento en la bibliografía²⁵, pensamos que una alternativa para obtener

sistemas con baja carga de cerio consistía en su dispersión en forma de nanopartículas sobre un segundo óxido soporte.

Por todo ello, podríamos enunciar de forma más concreta el objetivo general de este trabajo en los siguientes términos:

Preparación y estudio de catalizadores nanoestructurados de CeO_2 soportado con bajo contenido en el lantánido, que resulten más eficientes, en términos de actividad por átomo de cerio, y más estables texturalmente frente a tratamientos térmicos de alta temperatura, que los catalizadores basados en formulaciones del tipo óxido masivo.

Para alcanzar este objetivo general, se fijaron los siguientes objetivos específicos:

1. Dispersión del óxido de cerio en forma de nanopartículas sobre un soporte de tipo óxido.
2. Caracterización de los catalizadores producidos:
 - 2.1 Estudios de la composición química del óxido preparado
 - 2.2 Estudios texturales
 - 2.3 Estudios estructurales
 - 2.4 Estudios de las propiedades redox

El primer objetivo se ha concretado soportando óxido de cerio sobre óxido de magnesio. Se ha seleccionado óxido de magnesio como soporte por los siguientes motivos. En primer lugar, el óxido de magnesio tiene una alta estabilidad textural²⁶ y ha sido usado ampliamente como soporte catalítico²⁷. Además, este óxido tiene un carácter básico, lo que permite añadir a la funcionalidad redox propia del CeO_2 , otra de tipo ácido/base, que pudiera resultar de interés en procesos catalíticos bifuncionales que requieran la participación de centros activos básicos²⁸. En tercer lugar, según la bibliografía²⁹, el uso del MgO como soporte previene la sinterización de partículas de metal^{30,31} por lo que resultaría de interés en la preparación del sistemas del tipo Metal/ CeO_2 / MgO . Es bien conocido que el óxido de cerio tiene efectos similares como estabilizador de la dispersión de fases metálicas, con lo que se reforzaría en este sentido el papel del MgO . Pero quizás el elemento esencial en la selección del MgO

como soporte para el CeO_2 fueron los antecedentes relacionados con la preparación de sistemas del tipo Neodimio soportado sobre óxido de magnesio³² y la similitud de comportamientos químicos de estos dos elementos lantánidos.

En los últimos años, el MgO se ha convertido en uno de los compuestos objetivo de análisis estructural superficial e investigación catalítica. Así, se han desarrollado muchos métodos para sintetizar nanocristales de MgO ^{33, 34} con diferentes formas y tamaños. Se ha encontrado que la morfología de los nanocristales de MgO a la que se llega preferentemente en una síntesis es dependiente de los precursores empleados³⁴. Adicionalmente diversos estudios demuestran que la actividad catalítica de los nanocristales de fases de tipo óxido está en gran medida relacionada con sus morfologías cristalinas y tamaños. Por estos motivos, se ha perseguido el desarrollo de métodos sencillos para obtener nanopartículas, uniformes en tamaño y forma, como es el caso de la impregnación a humedad incipiente³⁵. Esta es precisamente la técnica sintética que hemos empleado en el presente trabajo, en el que hemos impregnado un óxido de magnesio preparado por descomposición de un hidróxido de alta superficie específica³⁶.

En lo que atañe al segundo de los objetivos, mencionar simplemente que en la caracterización de los materiales obtenidos se ha empleado una amplia batería de técnicas instrumentales tales como la Microscopía Electrónica y la Difracción de Rayos X para determinar la estructura de los óxidos preparados; la Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X para el estudio de la composición química de superficie; la Reducción Térmica Programada, Adsorción Volumétrica de oxígeno y el Análisis Termogravimétrico para el estudio de las propiedades redox y, finalmente, la Adsorción de N_2 para el estudio textural de los catalizadores.

2 - Equipamiento Experimental y Técnicas de Caracterización

2.1-Equipamiento para preparación de muestras

En el presente trabajo de máster se utilizaron 3 equipos para la preparación de los óxidos:

-Horno Mufla

-Termóstato de enfriamiento de la prolina de LAUDA

- Sistema de Tratamiento Químico-Térmico de las muestras

2.1.1-Horno de Mufla

Los hornos de mufla están concebidos para realizar ensayos térmicos a muy altas temperaturas. El horno de mufla se usó para la preparación de los óxidos de magnesio, tanto el de alta como el de baja superficie.

2.1.2- Termóstato de enfriamiento de la prolina de LAUDA

Permite trabajar con una gama de temperaturas de 50°C a -200°C. Además, tiene una capacidad de enfriamiento de 1.6 kilovatios. En nuestro caso se utilizó a una temperatura de -10°C para la preparación del óxido de cerio sobre el óxido de magnesio.

2.1.3- Sistema de Tratamiento Químico-Térmico de las muestras

En algunas de las medidas de caracterización realizadas en el trabajo de investigación, se ha requerido que las muestras estuvieran tratadas en atmósfera reductora a alta temperatura. Para realizar estas preparaciones se usó el sistema de preparación de muestras. En este equipamiento, las muestras se someten a un programa lineal de calentamiento, al tiempo que circula a través del reactor un gas cuya naturaleza depende del tipo de tratamiento a realizar.

2.2-Estudios Estructurales

Como técnicas para el estudio estructural de las muestras se utilizaron las técnicas de Difracción de Rayos X y Microscopia Electrónica.

2.2.1-Difracción de Rayos X (DRX)

En el presente trabajo se ha utilizado la Difracción de Rayos X como técnica para el análisis estructural de los materiales objeto de estudio.

La Difracción de Rayos X está basada en las interferencias ópticas que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación. Los Rayos X tienen longitudes de onda de Angstroms, del mismo orden que las distancias interatómicas de los componentes de las redes cristalinas. Al ser irradiados sobre la muestra a analizar, los Rayos X se difractan con ángulos que dependen de las distancias interatómicas.

Esta técnica nos da información sobre el análisis cuantitativo de compuestos cristalinos, la determinación de tamaños de cristales, la estructura cristalina, la homogeneidad de la muestra y la identificación de fases.

Los diagramas de difracción de rayos X, se han obtenido en un difractómetro de polvo marca Bruker AXS modelo D8 Advance instalado en los Servicios Centrales de Ciencia y Tecnología de la Universidad de Cádiz. El equipo está acoplado a un sistema informático que permite el control del difractómetro, la adquisición y el posterior tratamiento de los datos. La radiación usada ha sido Cu K α , operando el tubo de rayos X a 40 KV y 40 mA.

Las condiciones de trabajo fueron las siguientes:

- Tipo de radiación: CuK α

- Rango de barrido (2θ): 3° - 75°
- Tamaño de paso del ángulo: 0.01°
- Tiempo de contaje por paso: 3s.

El equipo está acoplado a un sistema informático que permite el control del difractómetro, además de la adquisición y el posterior tratamiento de los resultados, mediante el software de evaluación de difractogramas EVA del programa DIFFRACPlus.

2.2.2-Microscopía electrónica (HRTEM, HAADF, EELS, EDX y Tomografía)

Las muestras preparadas en este trabajo fueron caracterizadas también mediante microscopía electrónica, en los microscopios instalados en la División de Microscopía Electrónica de los Servicios Centrales de Ciencia y Tecnología de la UCA y en los microscopios del centro CEA-Grenoble. Se utilizaron en el presente trabajo de master las siguientes técnicas:

HREM (*High-Resolution Electron Microscopy*), en el que los electrones salen emitidos de la fuente de electrones y se ven acelerados por la creación de una diferencia de potencial. Esta diferencia de potencial es muy grande, lo que permite que los electrones se vean acelerados a velocidades cercanas a la velocidad de la luz. En esta etapa es necesario un altísimo vacío, por lo que esta parte se encuentra separada físicamente del resto de la columna del microscopio. Posteriormente, el haz generado se ve alterado por una lente electromagnética denominada lente condensadora (realmente no es sólo una lente, sino dos en serie). La misión de esta lente es la de concentrar el haz para la obtención de un haz paralelo. Debido a este proceso, los electrones cambian su trayectoria, pasando a formar trayectorias en espiral descendente. Así, la primera lente determina el spot en el que nos encontramos, y la segunda determina el brillo (condensación de los haces), el cual puede ser modificado de manera sencilla en la operación práctica con el microscopio electrónico. Las imágenes adquiridas en este modo se obtuvieron en un instrumento de los Servicios Centrales de Ciencia y Tecnología de la Universidad de Cádiz que poseen el

equipamiento para poder visualizar estas características cristalinas son el JEOL 2011 (con fuente termoiónica de hexaboruro de lantano) y el JEOL 2010-F con fuente FEG (Field Emission Gun).

STEM-HAADF (Scanning Transmission Electron Microscopy High Angle Annular Dark Field) es parecido al de un microscopio SEM: el haz convergente se va barriendo sobre la muestra. Esto hace que posteriormente se cree una imagen formada por los haces dispersados en cada punto. Esto es la diferencia básica entre el modo STEM-HAADF y el modo TEM. Las imágenes HAADF (*High Angle Annular Dark Field*) se tanto en la Universidad de Cádiz (2010-F) como en el centro CEA-Grenoble en el Titan Ultimate (60 – 300kV), con un corrector en Imagen y Sonda (DCOR), Emisión XFEG, monocromador (0.2eV) y GIF Quantum (4ª Generación). Los experimentos se realizaron a 200kV en el modo STEM.

EELS (*Electron Energy Loss Spectroscopy*) es una técnica espectroscópica en la que se mide la pérdida de energía que sufren los electrones que han atravesado la muestra, por lo tanto se mide una interacción inelástica electrón-materia. Esta pérdida de energía se debe a las colisiones de los electrones con otros electrones de los átomos de la muestra. Estas colisiones pueden permitir la salida de un electrón de un átomo de la muestra y favorecer que se produzca un salto electrónico, por lo que la pérdida de energía de los electrones incidentes está cuantizada, y además es característica de cada átomo. La adquisición de espectros EELS (*Electron Energy-Loss Spectroscopy*) se llevó a cabo en modo STEM, en el centro CEA-Grenoble en el Titan Ultimate.

EDX (*Energy Dispersive X-Ray Analysis*) para la caracterización química de la muestra. Esta técnica se basa en la investigación de una interacción de una fuente de rayos X y una muestra de excitación. Sus capacidades de caracterización son debidos en gran parte al principio fundamental de que cada elemento tiene una estructura atómica única que permite un conjunto de picos único en su espectro de rayos x,

estos resultados se obtuvieron en el JEOL 2010-F de los Servicios Centrales de Ciencia y Tecnología de la Universidad de Cádiz.

También se han estudiado los catalizadores mediante tomografía electrónica. Ha sido utilizada para estudiar la estructura del material a escala nanométrica, en tres dimensiones del espacio. Esta técnica se basa en la reconstrucción de un conjunto de imágenes de microscopia electrónica tomadas a diferentes ángulos. El registro de las imágenes se puede realizar tanto en transmisión, adquiriendo imágenes de campo brillante como en modo barrido-transmisión, mediante el registro de imágenes HAADF. Sin embargo, en el caso del estudio de materiales, debido a la necesidad de satisfacer el requerimiento de proyección, es decir, que la señal registrada sea una función monótona de alguna propiedad física, el experimento se realiza registrando imágenes HAADF a diferentes ángulos. Esta técnica es la que se denomina tomografía electrónica en modo HAADF. Este estudio se llevó a cabo en el Centro CEA-Grenoble

2.3-Estudios de Composición Química

Para el estudio de la composición química de los óxidos preparados en el presente trabajo se utilizaron las técnicas de Espectroscopia de Emisión Atómica con Fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-AES) y de Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

2.3.1-Espectroscopia Atómica de Emisión por Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-AES)

El análisis químico de los óxidos mixtos y de los catalizadores fue realizado mediante la técnica de ICP, disponible en los Servicios Centrales de Ciencia y Tecnología de la Universidad de Cádiz. Las medidas fueron llevadas a cabo usando un espectrómetro modelo Iris Intrepid. Los parámetros instrumentales fueron los siguientes: potencia de generador 1.15 KW, caudal de gas plasmógeno 14 l·min⁻¹, presión de nebulizador 24 psi, caudal de muestra 1.0 cm³·min⁻¹, tiempo de integración 10 s, número de integraciones 3. Para el análisis se procedió a la

disolución de 0.02 g de muestra en una disolución ácida. La muestra se prepara por duplicado y las concentraciones de cada elemento se miden por triplicado en cada una de ellas para mejorar la precisión.

2.3.2-Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Se realizaron medidas de análisis composicional de la superficie utilizando la técnica de XPS. Para la realización de los espectros se utilizó un espectrómetro Kratos Axis Ultra DLD con capacidad multitécnica (XPS, ISS y AES, Auger Electron Spectroscopy), instalado en los laboratorios del Instituto de Microscopía Electrónica y Materiales (IMEYMAT) de la Universidad de Cádiz. El espectrómetro cuenta con un sistema de vacío equipado con una bomba turbomolecular (250 L/s) y una bomba iónica (220 L/s), lo que permite alcanzar un vacío de $5 \cdot 10^{-10}$ Torr. Dispone de una cámara de análisis de acero inoxidable con un recubrimiento apantallante doble de mu-metal, de un analizador semiesférico (180°) de 165 mm de radio medio, y de un detector de electrones (e iones) basado en un sistema multiplicador de electrones MCP (Multi Channel Plate) y un detector “delay-line” (DLD) recientemente desarrollado por Kratos. Dicho sistema DLD permite trabajar con hasta 128 canales de detección en modo espectroscopía. El sistema de neutralización de cargas se basa en una fuente coaxial de electrones de baja energía acoplado a un sistema de lentes magnéticas de transferencia. Los espectros de XPS se realizaron utilizando una fuente monocromática de rayos X con un ánodo de Al K α ($h\nu=1486.6$ eV). El monocromador es de tipo círculo de Rowland de 500 mm, tiene una potencia de 450W, y proporciona un spot fijo de 1x2 mm. La resolución que proporciona es < 0.48 eV (FWHM Ag 3d $_{5/2}$). El analizador de electrones se operó en modo de energía constante (Constant Energy Analyser, CAE) con una energía de paso (PE, Pass Energy) de 20 eV para los espectros de alta resolución. Durante los experimentos, la presión de trabajo en la cámara de análisis era inferior a $5 \cdot 10^{-9}$ Torr. Dado que todas las muestras eran aislantes, era obligado el uso del sistema de neutralización de cargas, lo que produce un desplazamiento en la escala de energía.

2.4-Estudio de las Propiedades Redox

Para el estudio de las propiedades redox de los óxidos preparados en el presente trabajo se utilizaron las técnicas de Reducción a Temperatura Programada (Temperature Programmed *Reduction*, TPR), Análisis termogravimétrico (ATG) y la medida la técnica de adsorción volumétrica de oxígeno.

2.4.1- Reducción a temperatura programada (TPR)

En el presente trabajo de máster se realizaron experimentos de TPR, es decir, el estudio de la evolución de los óxidos cuando son sometidos a un programa de calentamiento controlado en atmósfera de hidrógeno. El objetivo fundamental era conocer la reducibilidad de los óxidos (la salida de oxígeno) en atmósfera reductora. En todos los casos se utilizó la Espectrometría de Masas como método de análisis de los de los productos generados.

La cantidad de muestra utilizada en cada experimento fue aproximadamente de 150 mg. La muestra se deposita sobre una base de lana de cuarzo en el interior de un reactor de cuarzo en forma de U. Para el calentamiento se utilizó un horno tubular. La velocidad de calentamiento en todos los experimentos fue de 10°C/min, llegando hasta una temperatura máxima de 950°C. La temperatura de inicio fue de 25°C. Los estudios de TPR se realizaron empleando un flujo de gas de arrastre de 60 cm³/min.

Antes de comenzar cada experimento, las muestras fueron sometidas a un tratamiento de limpieza con el propósito de eliminar el agua y los carbonatos adsorbidos sobre la superficie. Dicho tratamiento consistió en un calentamiento desde temperatura ambiente hasta 500°C en atmósfera de 5% O₂/He. Una vez alcanzada esa temperatura, se mantiene durante una hora, para posteriormente proceder a un enfriamiento lento hasta 150°C, donde pasamos a atmósfera de He, y un enfriamiento rápido hasta temperatura ambiente.

El equipo utilizado para el análisis fue, como ya se ha comentado, un Espectrómetro de Masas marca Pfeiffer, modelo QME-200-D-35614, conectado a un capilar de cuarzo termostatzado, cuya terminación se sitúa a escasos centímetros de la salida del reactor. Este equipo está dotado de un analizador de tipo cuadrupolo y un detector Faraday. El control del espectrómetro de masas y del sistema de adquisición se realizó mediante el software QUADSTAR 32-Bit, que permite el registro simultáneo de 15 relaciones masa/carga, la temperatura del reactor y la presión de la cámara de ionización del espectrómetro.

2.4.2-Análisis Termogravimétrico (ATG)

En el caso de los experimentos de análisis termogravimétrico, las muestras también son sometidas a un programa de calentamiento bajo un flujo de gas. En este caso, lo que se registra es el cambio de peso que experimenta la muestra asociado a los procesos de reducción.

Los experimentos de análisis termogravimétrico se han realizado en una termobalanza modelo SDT Q600. La termobalanza está controlada por medio de un ordenador PC, utilizando el Software Q Series Explorer que permite el registro de las temperaturas y las pérdidas de peso. La muestra se introduce en pocillos de alúmina de 90µl o bien en pocillos de platino de 110µl. La temperatura, que se incrementó en la mayoría de los casos a razón de 10°C/min, se registró mediante un termopar de platino-13% de rodio. La temperatura máxima alcanzada puede ser de 1500°C, aunque en el caso de usar pocillos de platino no se deben superar los 1300°C para evitar su reacción en estado sólido con el termopar, ya que ambos están en contacto. Cuando sobre la muestra se desee hacer pasar un gas reactivo que pueda alterar las partes sensibles de la termobalanza, se puede hacer pasar un gas inerte de protección, que llamamos gas de arrastre, sobre dichas zonas de la termobalanza, mientras que sobre la muestra se hace circular el gas reactivo deseado. Esta termobalanza dispone de dos brazos, en uno de ellos se coloca la muestra y en el otro brazo se sitúa un material de

referencia, que suele ser una alúmina estabilizada. Esto permite minimizar los efectos asociados a la diferente flotación de la muestra en función de los cambios de densidad del gas asociados al calentamiento.

Las condiciones experimentales empleadas en los estudios realizados utilizando la termobalanza han sido:

- Flujo del gas: gas de arrastre entre $40\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ y gas reactivo $60\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$.
- Velocidad de calentamiento: $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$
- Cantidad de muestra: aproximadamente 30-80 mg

2.4.3- Adsorción Volumétrica de Oxígeno

Mediante esta técnica se determinó la capacidad de almacenamiento de oxígeno de los óxidos. Las medidas de adsorción volumétrica de oxígeno se han realizado en un analizador automático comercial, marca Micromeritics, modelo ASAP 2020. El analizador automático está controlado por un PC mediante el software 2020C suministrado por el fabricante. El equipo consta de dos sistemas de alto vacío independientes, constituidos por una bomba de membrana y una bomba turbomolecular, respectivamente, que permiten, de manera simultánea, preparar y analizar muestras sin ningún riesgo de contaminación. La presión es medida mediante tres transductores en el intervalo de 0 - 950 Torr, siendo la precisión de:

- Rango de 1000 Torr $\pm 0.15 \%$
- Rango de 10 Torr $\pm 0.15 \%$
- Rango de 1 Torr $\pm 0.12 \%$

2.5-Estudio de las Propiedades texturales

2.5.1-Adsorción-Desorción Volumétrica de N₂ a 77K

La caracterización textural de las muestras se ha realizado utilizando la técnica de adsorción-desorción de N₂ a la temperatura del nitrógeno líquido (-196°C). El análisis de las isothermas de adsorción permite determinar el área superficial específica aplicando el modelo de Brunauer, Emmett y Teller (BET), la forma y distribución de tamaño de poros, y el volumen de microporos, entre otros parámetros. Las medidas de adsorción de N₂ se han llevado a cabo utilizando los sistemas descritos en el apartado anterior, tanto el sistema de alto vacío manual como el analizador automático marca Micromeritis. Antes de iniciar el análisis, la muestra se evacua a vacío a 200°C durante dos horas. Se registraron aproximadamente 30 puntos de equilibrio en el intervalo de 10 a 760 Torr (Adsorción), y 25 en el intervalo 760-100 Torr (Desorción). El análisis de los datos se realizó con el software distribuido con el equipo.

2.6- Gases y Reactivos

Debido a que las muestras objeto de estudio en este trabajo presentan una alta sensibilidad a la presencia de impurezas tales como H₂O, O₂, o CO₂ los gases de tratamiento utilizados han sido gases comerciales de alta calidad suministrados por Air Liquid España S.A.. En la **Tabla 1** se presentan los datos de pureza de los gases utilizados en el presente trabajo de máster.

Tabla 1. Características de los gases utilizados en las experiencias.

Gases	Calidad (%)	Mezcla De Gases	Concentración Molar Gas reactivo
Helio	N-50(>99.9990)	O ₂ /He	5±0.1%
Nitrógeno	N-50	H ₂ (5%)/Ar	5±0.1%
Oxígeno	N-55		
Aire Sintético	N-50		

En cuanto a los reactivos de partida usados, se usaron durante el presente trabajo de máster:

- Mg(OH)₂, Sigma Aldrich S.L.
- Ce(NO₃)₃·6H₂O Sigma Aldrich S.L.
- Acetona ultrapura Panreac S.L.

3 - Síntesis de los Catalizadores CeO₂/MgO

En el presente trabajo se han preparado catalizadores formados por CeO₂ soportado sobre MgO. El óxido de magnesio se ha sintetizado en el laboratorio a partir de hidróxido de magnesio. Una vez preparado el MgO soporte, el cerio se ha depositado sobre el óxido de magnesio mediante el método de impregnación a humedad incipiente.

3.1- Síntesis del óxido de magnesio soporte

El óxido de magnesio se ha preparado por descomposición térmica de un hidróxido de magnesio comercial. Para ello, el hidróxido de magnesio se ha calentado en un horno de mufla al aire a una temperatura de 450°C durante 3 horas, empleando una rampa de calentamiento de 10°C/min³³. Una vez preparado, se determinó su estructura mediante DRX, comprobándose que correspondía a la del MgO (véase apartado 4.3). El óxido preparado se ha denominado MgO AS.

3.2 - Síntesis del óxido de cerio soportado sobre óxido de magnesio

El CeO₂ se depositó sobre el MgO mediante un proceso en dos etapas: impregnación seguida de calcinación.

En primer lugar se depositó un precursor del óxido mediante el método de impregnación a humedad incipiente. Como precursor del óxido de cerio se empleó un nitrato de cerio comercial Ce(NO₃)₃·6H₂O, suministrado en forma sólida por Sigma Aldrich.

Partiendo del MgO AS se hicieron dos preparaciones distintas mediante el método de impregnación a humedad incipiente. En una de ellas se usó una disolución acuosa de nitrato de cerio como disolución impregnante y, en la segunda, una disolución en acetona del mismo precursor, nitrato de cerio.

Impregnación por humedad incipiente

Para la muestra preparada usando la disolución acuosa, **Figura 2**, se empleó una disolución 0.53 M $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Se depositó el polvo de MgO en un crisol de cerámica, y se procedió a realizar la impregnación en un solo ciclo, a temperatura ambiente. Una vez alcanzado el punto final, se secó el sólido impregnado durante 12 horas en la estufa a una temperatura de 105°C . Tras la impregnación, se hizo una molienda de la muestra en un mortero de ágata y se tamizó con un paso de luz de $75\mu\text{m}$. A continuación, el precursor de cerio se descompuso térmicamente en un horno mufla mediante un tratamiento de calcinación al aire con una velocidad de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, hasta 500°C , temperatura a la que se mantuvo el tratamiento durante 1 hora.



Figura 2. Aspecto del sólido: 1) durante la etapa de Impregnación 2) Tras alcanzar el punto final. 3) Al finalizar la impregnación, antes de tamizar

Para las muestras preparadas empleando como disolvente del precursor acetona ultra pura, **Figura 3**, el procedimiento seguido fue el mismo, con la diferencia de que, debido a la volatilidad de dicho disolvente, la impregnación se tuvo que realizar a una temperatura de -10°C . Para ello, el soporte depositado en un vaso de

precipitados de 500 ml, se introdujo en un baño termostático a -10°C . En este caso se realizaron dos ciclos de impregnación.



Figura 3. 1) Dispositivo experimental empleado para realizar la impregnación a -10°C . 2) Aspecto del sólido impregnado tras alcanzarse el punto final de la primera impregnación. 3) Matraz con disolución de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en acetona, introducido en hielo para facilitar el equilibrio térmico durante la impregnación, 4) Aspecto de la muestra al final de los ciclos de impregnación, antes de tamizar.

La carga total de CeO_2 depositado sobre MgO se ajustó para que se alcanzara el cubrimiento correspondiente aproximadamente a una monocapa de CeO_2 . En la **Tabla 2**, se relacionan los distintos catalizadores preparados junto con sus correspondientes cargas de cerio nominales.

Tabla 2. Composición molar de los distintos catalizadores.

Catalizador	Composición nominal
3% CeO_2/MgO Acuoso	$\text{Ce}_{0.03} \text{Mg}_{0.97} \text{O}_{1.03}$
3% CeO_2/MgO AcO	$\text{Ce}_{0.03} \text{Mg}_{0.97} \text{O}_{1.03}$

3.3 - Tratamiento químico-térmico de los catalizadores

Algunos de los catalizadores preparados fueron tratados a alta temperatura en atmósfera reductora (tratamiento que denominaremos SR, por severe reduction) seguido de una oxidación a temperatura media (tratamiento que denominaremos MO, por mild oxidation). Estos tratamientos se han aplicado con el objetivo de determinar el efecto sobre el comportamiento redox, sobre la reducibilidad, y sobre la estructura de los óxidos preparados de tratamientos a altas temperaturas en ambientes reductores. Se trata, en definitiva, de estudios de estabilidad en ciclos de envejecimiento redox.

Para llevar a cabo estos tratamientos, se emplearon en torno a 200-250 mg de muestra, que fueron depositados en un reactor de cuarzo con un lecho poroso. En primer lugar se sometió el sólido a un calentamiento, en rampa de 10°C/min, en atmósfera reductora, 5% H₂/Ar, hasta 950°C, temperatura a la que se mantiene una hora. A continuación se cambió el gas que circulaba por el reactor a He, manteniéndose el contacto con este gas a 950°C durante una hora. A continuación, se enfría en corriente de He hasta temperatura ambiente. Seguidamente se procede a realizar un tratamiento de oxidación que comienza, para evitar la reoxidación incontrolada del óxido de cerio reducido, con un primer tramo de oxidación a baja temperatura, en el que la muestra se trata en mezcla 5% O₂/He con el reactor sumergido en e en un baño de acetona enfriada con N₂(l) (proceso de pasivación). Finalmente se somete a un tratamiento en atmósfera de 5% O₂/He a 500°C durante 1h (rampa de calentamiento de 10°C/min).

Los tratamientos SRMO se aplicaron solamente al catalizador preparado usando como disolvente acetona (**ver Tabla 3**).

Tabla 3. Nomenclatura empleada para los Catalizadores tratados

Catalizador de partida	Catalizador tratado
3% CeO ₂ /MgO Acuoso	-
3% CeO ₂ /MgO AcO	3% CeO ₂ /MgO SRMO

4 - Resultados

4.1 - Espectroscopia Atómica de Emisión por Plasma de Acoplamiento Inductivo

El análisis químico de los catalizadores preparados fue realizado mediante la técnica de Espectroscopia Atómica de Emisión por Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-AES). Los resultados de los análisis realizados se recogen en la **Tabla 4**.

Tabla 4. Composición molar de los distintos catalizadores preparados.

Óxido	Composición nominal (% molar)	Composición ICP (% molar)
3% CeO ₂ /MgO Acuoso	Ce _{0.03} Mg _{0.97} O _{1.03}	Mg 97.1% Ce 2.9%
3% CeO ₂ /MgO AcO	Ce _{0.03} Mg _{0.97} O _{1.03}	Mg 96.9% Ce 3.1%

Como podemos ver en la tabla, hay una buena coincidencia entre la composición nominal de los óxidos mixtos y la determinada mediante ICP, lo que confirma la idoneidad desde el punto de vista composicional del procedimiento de síntesis empleado.

4.2 - Estudio textural: Adsorción volumétrica de N₂

La caracterización textural de las muestras se ha llevado a cabo mediante la realización de experimentos de fisisorción volumétrica de N₂ a -196°C. Las isothermas de todos los óxidos estudiados en la presente memoria presentan la misma forma. A modo de ejemplo en la **Figura 4** se representa la isoterma de adsorción volumétrica del óxido de magnesio de alta superficie (MgO AS).

De acuerdo con la clasificación IUPAC³⁷ la forma de la isoterma corresponde a una isoterma tipo IV, característica de materiales mesoporosos y macroporosos.

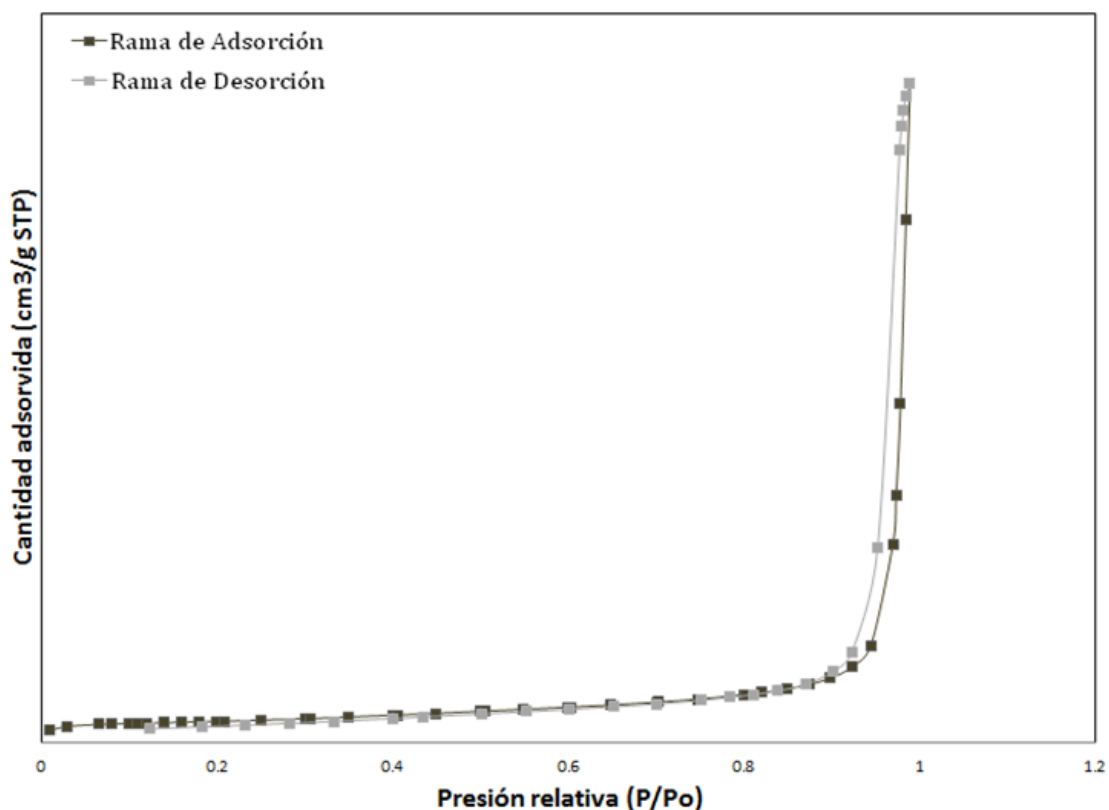


Figura 4. Isotherma de adsorción volumétrica de N₂, a -196°C, correspondiente al óxido MgO AS.

Para la determinación de las correspondientes superficies específicas de todos los materiales preparados en el presente trabajo de máster, se aplicó el método BET

(Brumaner, Emmett y Teller). Los valores de superficie específica obtenidos para cada uno de los óxidos de partida aparecen en la **Tabla 5**.

Tabla 5. Resultados de caracterización textural de los óxidos mediante fisisorción de N_2

Muestra	Superficie BET (m^2/g)	Volumen de Poros (cm^3/g)
MgO AS	45	0.0071
3% CeO_2 /MgO Acuosa	49	0.0043
3% CeO_2 /MgO AcO	47	0.0040
3% CeO_2 /MgO AcO SRMO	36	0.0033

El óxido de magnesio preparado en el presente trabajo tiene una superficie específica BET (S_{BET}) de $45 m^2/g$. Con el tratamiento de impregnación, la superficie aumenta ligeramente, pasando a tener los catalizadores una S_{BET} de 49 y $47 m^2/g$ en las muestras preparadas en disolución acuosa y acetona respectivamente. Por otro lado, con el tratamiento SRMO, si bien se produce sinterización del óxido, ésta no es muy acusada, pasando a tener el catalizador una superficie final de $36 m^2/g$.

Para estudiar la presencia o no de microporos en el catalizador (tamaño de poros menor de 2 nm) se aplicó el método t. A modo de ejemplo en la **Figura 5** se muestra la representación del volumen absorbido frente al parámetro t para la muestra. El ajuste de los datos experimentales a una recta, y la extrapolación a $t=0$ con valor de volumen absorbido despreciable, indican la ausencia de microporosidad en la muestra.

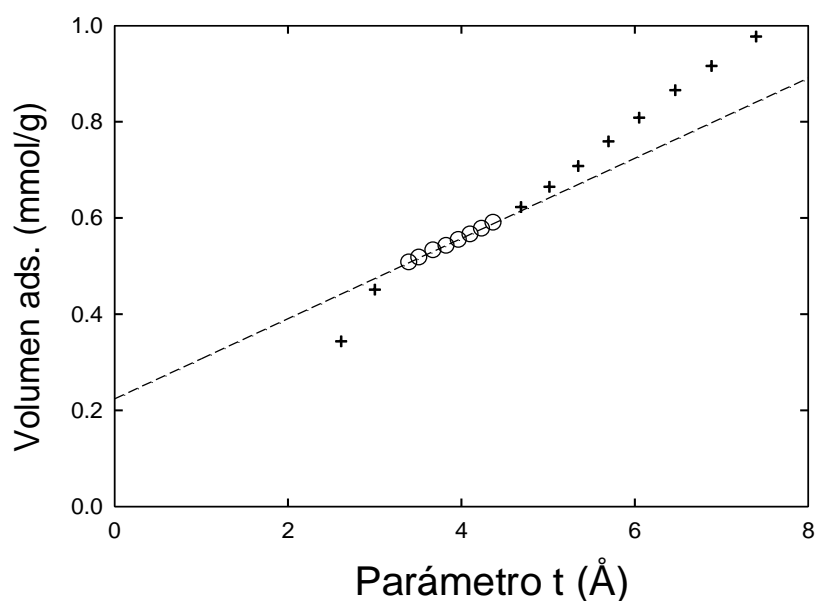


Figura 5: Representación del volumen de N_2 adsorbido a -196°C , frente al parámetro t para el óxido MgO AS .

Para todos los óxidos preparados en la presente memoria, la aplicación del método t llevó al mismo resultado. Esta observación valida la aplicación del método BET para obtener el área superficial del catalizador, a la vez que indica la presencia despreciable de poros de tamaño menor de 2 nm en la superficie del catalizador.

La aplicación del método BJH (Barrett, Joyne y Halenda) para la obtención de la curva de distribución de tamaño de poros, nuevamente confirma la ausencia de microporosidad, obteniéndose una distribución caracterizada por la presencia de poros, fundamentalmente en el intervalo de los mesoporos. A modo de ejemplo, en la **Figura 6**, se representa la distribución de tamaño de poros, para el óxido de magnesio de alta superficie.

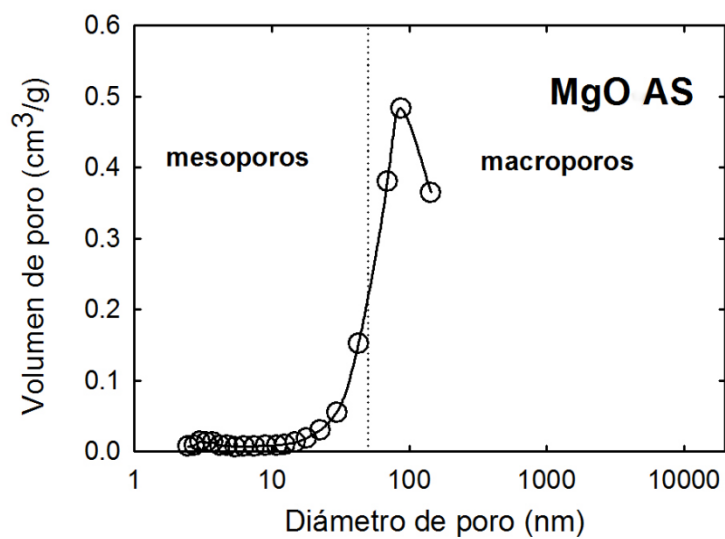


Figura 6. Distribución del tamaño de poros para el óxido MgO AS obtenida mediante BJH.

4.3 - Difracción de Rayos X

La estructura cristalina de los catalizadores preparados se ha estudiado mediante difracción de rayos X (DRX). En la **Figura 7** se representa el DRX experimental del óxido de magnesio MgO AS sintetizado en el presente trabajo. Se incluye igualmente, como referencia, el diagrama correspondiente a la ficha JCPDS de la estructura tipo cúbica del MgO (**Figura 8**). Podemos observar en esta figura, por comparación con el diagrama de referencia que el óxido preparado se corresponde exactamente con MgO cúbico.

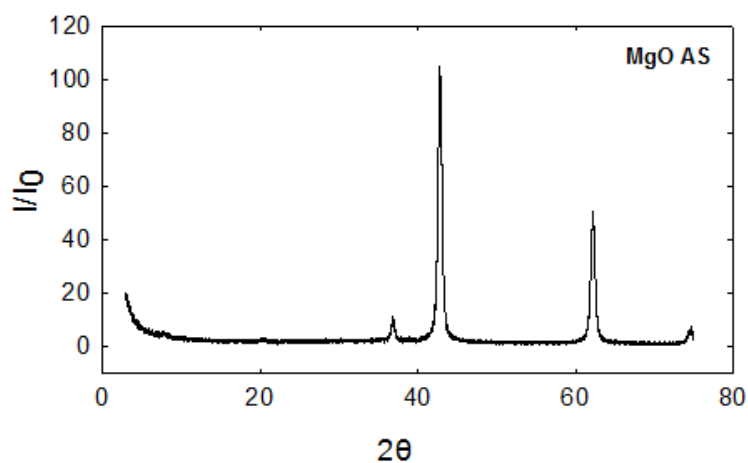


Figura 7. Diagrama de difracción de Rayos X experimental del óxido MgO AS.

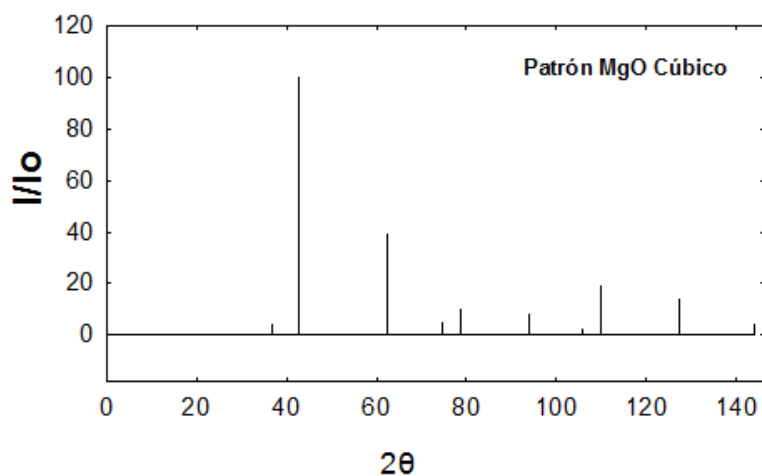


Figura 8. Patrón de difracción del MgO Cúbico.

Para determinar el tamaño promedio de los cristales de cada una de las fases utilizamos la ecuación de Debye-Sherrer (ecuación 1). En la **Tabla 6** se recogen los resultados obtenidos mediante este tratamiento.

$$t = \frac{K\lambda}{B(2\theta) \cos \theta}$$

$$K = 0.9$$

$$\lambda_K = 0.154 \text{ nm}$$

β = anchura del pico de difracción a la mitad de su altura

θ = ángulo de Bragg para el pico considerado, en radianes

Ecuación 1: Ecuación de Debye-Sherrer.

Tabla 6. Tamaño promedio de cristal para los óxidos MgO-AS

Óxidos	Fases	Tamaño promedio de cristal (nm)
MgO AS	MgO cúbico (periclase)	19

Con respecto a los DRX de los catalizadores de CeO₂ sobre MgO, se siguen observando los picos de difracción correspondientes a la fase cúbica del MgO. Además, aparecen nuevos picos de difracción, menos intensos y mucho más anchos, que por comparación con la ficha JCPDS del CeO₂ cúbico (**Figura 10**), pueden asignarse satisfactoriamente a una fase tipo dióxido de cerio con estructura fluorita, para la que el pico de difracción más intenso ($2\theta=28.64^\circ$) se debe a los planos (111), **Figura 9**.

En lo que respecta al tamaño promedio de cristal, el análisis del diagrama DRX de la muestra preparada en disolución acuosa, indica un tamaño promedio de cristal de CeO₂ de 16 nm, mientras que para la muestra preparada en acetona este valor es de solo 9 nm, lo que indica claramente que en la preparación realizada usando acetona como disolvente se obtiene un óxido de cerio soportado más disperso, **Tabla 7**.

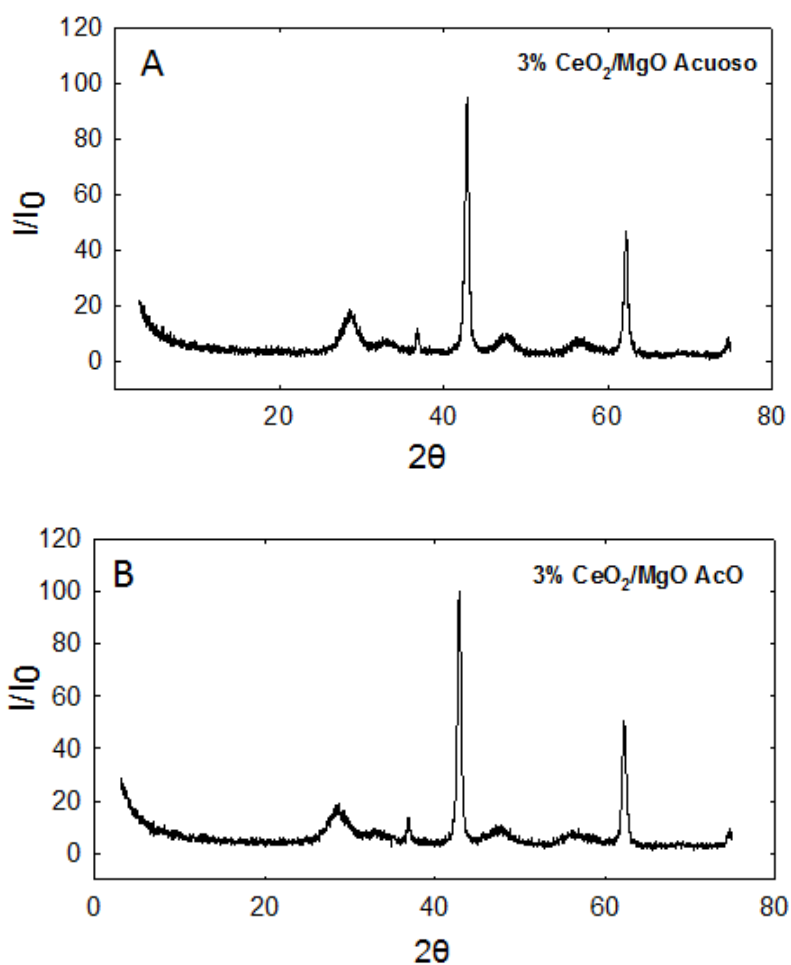


Figura 9. Diagramas de Rayos X de las muestra al 3% preparadas: en disolución acuosa (A) y en acetona (B)

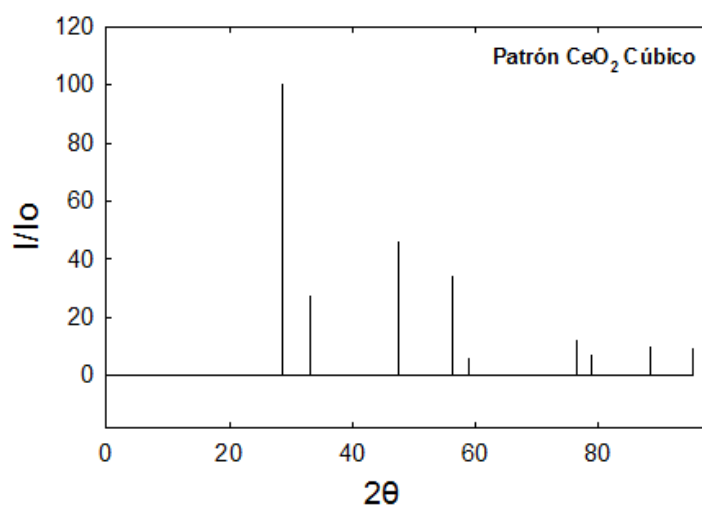


Figura 10. Patrón de difracción del CeO_2 Cúbico

Tabla 7. Tamaño promedio de cristal para cada una de las fases presentes en los catalizadores preparados

Óxidos	Fases	Tamaño promedio de cristal (nm)
3% CeO ₂ /MgO <i>Acuosa</i>	MgO cúbico (periclasa)	24
	CeO ₂ cúbico	16
3% CeO ₂ /MgO <i>AcO</i>	MgO cúbico (periclasa)	24
	CeO ₂ cúbico	9

Cuando al catalizador 3% CeO₂/MgO AcO se le aplica un tratamiento SRMO, el pico de difracción correspondiente al CeO₂ ($2\theta=28.55^\circ$) se hace más intenso, **Figura 11** y estrecho, aumentando el tamaño promedio del cristal de CeO₂ de 9 nm a 19 nm (**Tabla 8**). Por su parte, el tamaño medio de cristal del óxido soporte, no se modifica significativamente.

Tabla 8. Tamaño promedio de cristalito para las muestras 3% CeO₂/MgO AcO y 3% CeO₂/MgO SRMO

Óxidos	Fases	Tamaño promedio de cristal (nm)
3% CeO ₂ /MgO <i>AcO</i>	MgO cúbico (periclasa)	24
	CeO ₂ cúbico	9
3% CeO ₂ /MgO <i>SRMO</i>	MgO cúbico (periclasa)	27
	CeO ₂ cúbico	19

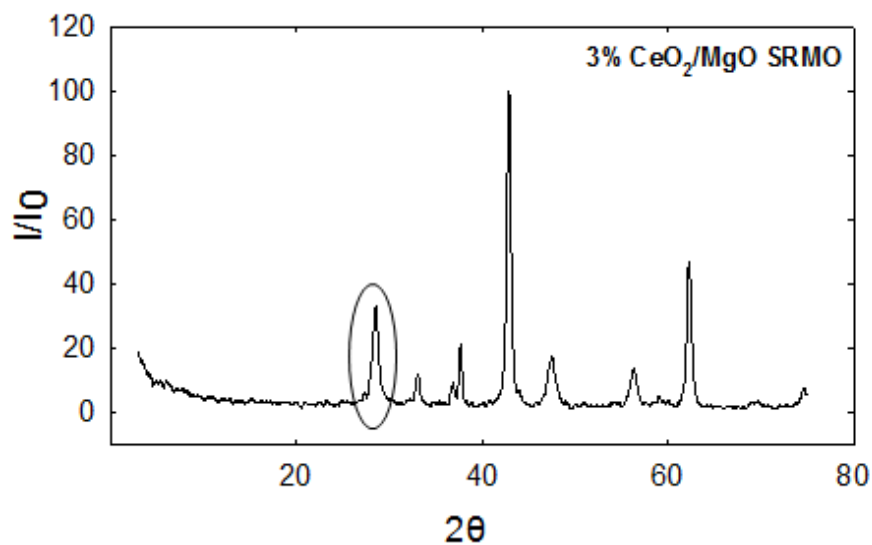


Figura 11. Diagrama de difracción de rayos X del catalizador 3% CeO₂/MgO SRMO. Aparece señalado el pico de difracción correspondiente a los planos (111) de la estructura fluorita del CeO₂.

4.4 - Medidas de la Capacidad de Almacenamiento de Oxígeno

Mediante la adsorción volumétrica de oxígeno se determinó la capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC, Oxygen Storage Capacity) de los catalizadores preparados en el presente trabajo de fin de Máster. En estos experimentos cada muestra se somete a un tratamiento previo de reducción, de 1 hora de duración, a cada una de las temperaturas seleccionadas (T_{red}) y a continuación se determina la cantidad de oxígeno consumido durante el proceso de reoxidación mediante una isoterma de adsorción volumétrica de O_2 a 200°C . Se escogió esta temperatura porque, de acuerdo con el conocimiento previo sobre el comportamiento del CeO_2 , es lo bastante alta como para asegurar la completa reoxidación del sesquióxido de cerio (la fase más reducida posible) a óxido de cerio, incluso en el caso de que se hubiese producido la transformación del sesquióxido a su forma hexagonal, más difícil de reoxidar⁷.

Los resultados obtenidos para el catalizador 3% CeO_2/MgO se recogen en la **Tabla 9** y en la **Figura 12**. Además, a modo de referencia, se recogen los datos de OSC para dos óxidos de cerio comerciales con superficies comparables a las de los catalizadores preparados en esta memoria; uno de alta superficie específica, CeO_2 AS ($S_{\text{BET}}=118 \text{ m}^2/\text{g}$), y otro de baja superficie específica, CeO_2 BS ($S_{\text{BET}}=27 \text{ m}^2/\text{g}$).

Tabla 9: Medidas de OSC en atmósfera de 5% H_2/Ar , determinadas mediante adsorción volumétrica de oxígeno a 200°C

Oxido	$T_{\text{red}} (^\circ\text{C})$	mmol O/mol Ce	% de Reducción (% Ce^{3+})
3% CeO_2/MgO AcO	400	160	32
	500	413	83
	700	631	126
CeO_2 AS	350	22	4
	500	62	8
	700	163	20
CeO_2 BS	350	3	0
	500	6	1
	700	52	9

Conviene destacar un par de ideas de los resultados presentados en la **Tabla 9**. En primer lugar, nótese que, a todas las temperaturas, el óxido de cerio soportado sobre el óxido de magnesio preparado en el presente trabajo es capaz de almacenar mayores cantidades de oxígeno por cada mol de cerio que los óxidos de cerio masivos. Por ejemplo, a una temperatura de 500°C, el catalizador 3% de CeO₂/MgO es capaz de almacenar unos 400 mmolO/mol Ce, reduciéndose un 83% del Ce⁴⁺ a Ce³⁺, mientras que CeO₂-AS tan sólo almacena 62 mmolO/mol Ce, reduciéndose solamente un 8% del total de Ce presente en el óxido.

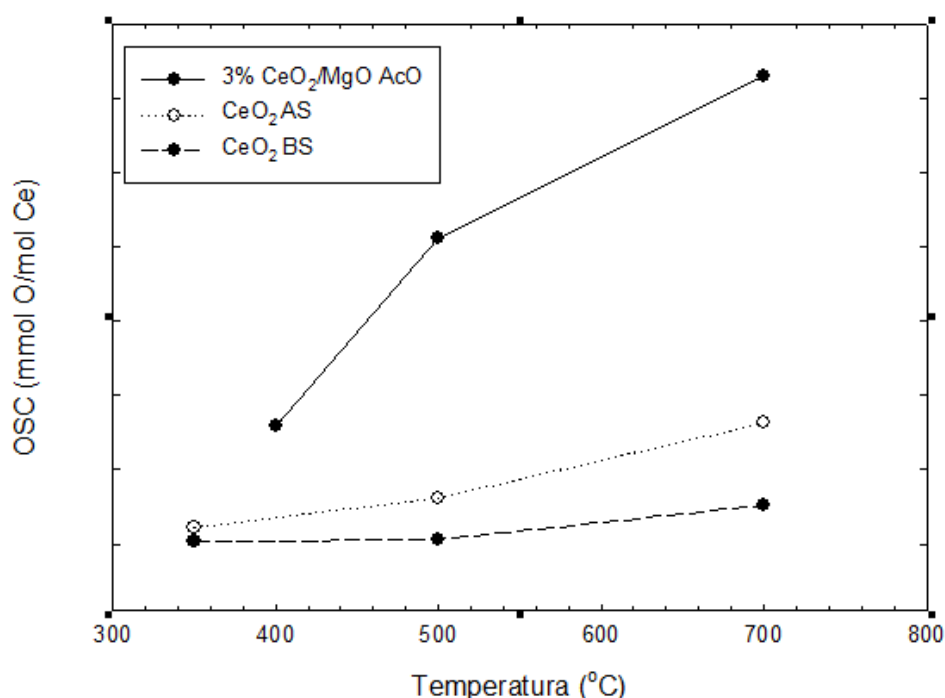


Figura 12: Medidas de OSC en atmósfera de 5% H₂/Ar, determinadas mediante adsorción volumétrica de oxígeno (datos recogidos en la Tabla 9)

Una segunda cuestión se refiere al valor del 126% observado en el catalizador 3% de CeO₂/MgO tras ser reducido a 700°C. Como se explica en otros apartados y se comenta en detalle en la sección de Discusión de esta memoria, este resultado está relacionado con la formación de fases de naturaleza intermetálica Ce-Mg, cuya reoxidación requiere cantidades de oxígeno superiores a las correspondientes a una fase tipo sesquióxido, Ce₂O₃.

4.5 - Técnicas de Análisis Térmico

En la **Figura 13** se recogen los perfiles de salida de H_2O (m/c 18) obtenidos en las experiencias de Reducción Térmica Programada (Temperature Programmed Reduction, TPR) para los óxidos de Ce-Mg. Se muestra en concreto una comparativa del proceso de reducción de los óxidos CeO_2/MgO sintetizados en el presente trabajo, usando como disolvente en la preparación de los catalizadores agua y acetona. Además, también se recogen, como referencia, los perfiles de salida de agua de un óxido de cerio de alta superficie, $\text{CeO}_2\text{-AS}$ ($S_{\text{BET}} = 118 \text{ m}^2/\text{g}$) y otro de baja superficie, $\text{CeO}_2\text{-BS}$ ($S_{\text{BET}} = 27 \text{ m}^2/\text{g}$).

Se observa, tal y como está descrito en la bibliografía²⁴ dos picos de reducción para $\text{CeO}_2 \text{ AS}$, uno a una temperatura de 550°C debido a reducción superficial y otro centrado a una temperatura de 850°C asignable a reducción masiva. Si ese óxido se reoxida y se vuelve a reducir, para obtener $\text{CeO}_2 \text{ BS}$, el pico asignable a reducción superficial desaparece debido a la fuerte sinterización sufrida, quedando sólo el pico correspondiente a reducción masiva.

El CeO_2 soportado sobre el MgO presenta un perfil de reducción en forma de un pico intenso, con máximo a una temperatura de 550°C , seguido de un segundo pico centrado a una temperatura en torno de 800°C . En la **Figura 13B**, donde se representa la integral de la salida de agua frente al tiempo en estos experimentos de TPR, la curvas correspondientes a CeO_2/MgO están desplazadas hacia la izquierda con respecto a las del óxido de cerio masivo, lo que indica que cuándo el óxido de cerio está soportado sobre el óxido de magnesio es más reducible que en forma masiva. Nótese también que el catalizador preparado en acetona es ligeramente más reducible que el catalizador preparado en disolución acuosa.

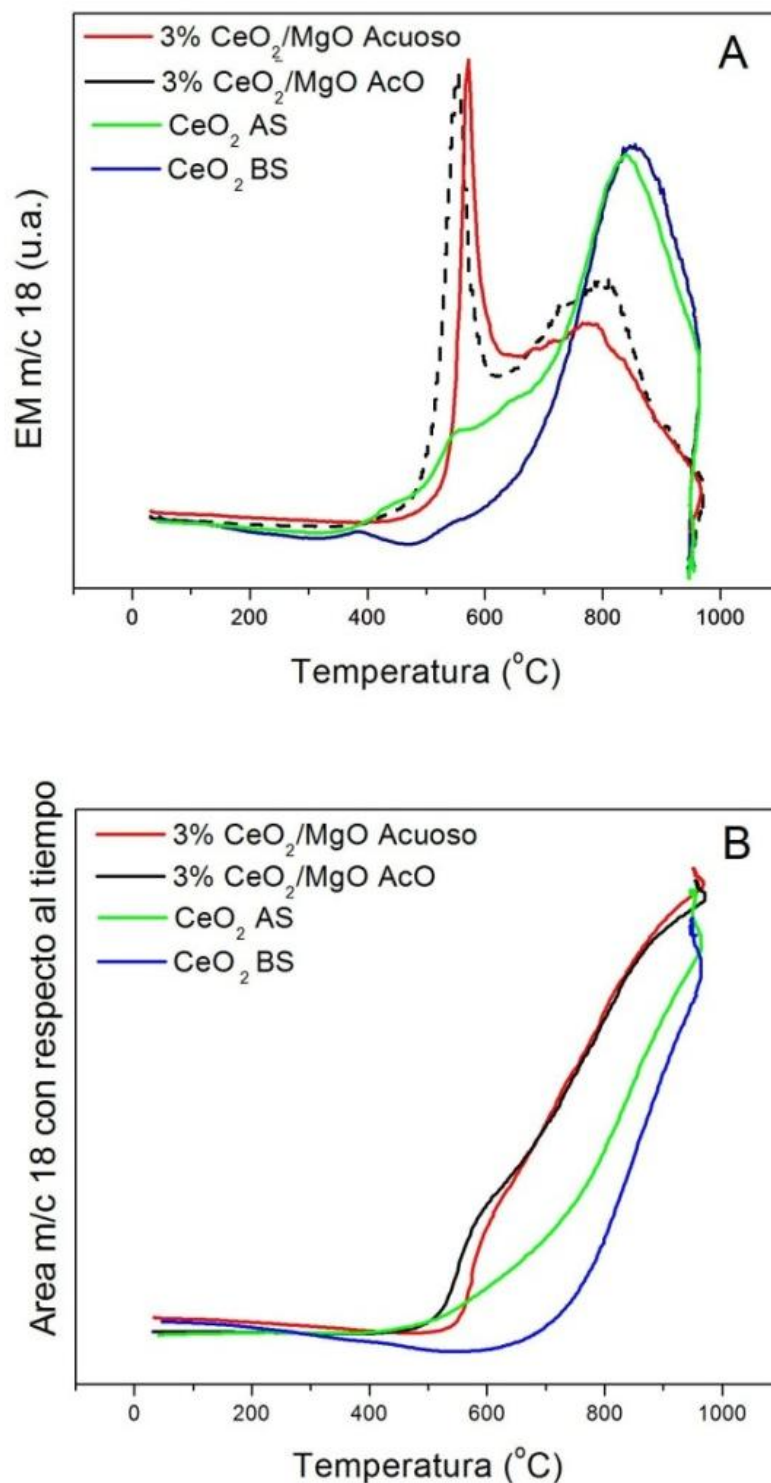


Figura 13. Experimentos de TPR-EM en 5% H_2/Ar para los catalizadores sometidos al tratamiento de estandarización (A). Integral bajo la curva de la m/c: 18 frente a la temperatura (B).

Otra diferencia de comportamiento importante con el óxido de cerio masivo es que el segundo TPR del catalizador CeO_2/MgO , **Figura 14**, conserva el pico principal de

reducción a baja temperatura, disminuyendo tan solo su área ligeramente, en torno al 18%. Por su contra, tal como se comentó arriba, en el CeO_2 masivo este pico de reducción desaparece totalmente. Otros detalles de interés que se observan en el segundo TPR del catalizador soportado son la aparición de un nuevo pico ancho a baja temperatura, centrado en torno a 250°C , y la pérdida del proceso de reducción de más alta temperatura, el centrado sobre 850°C en el primer TPR.

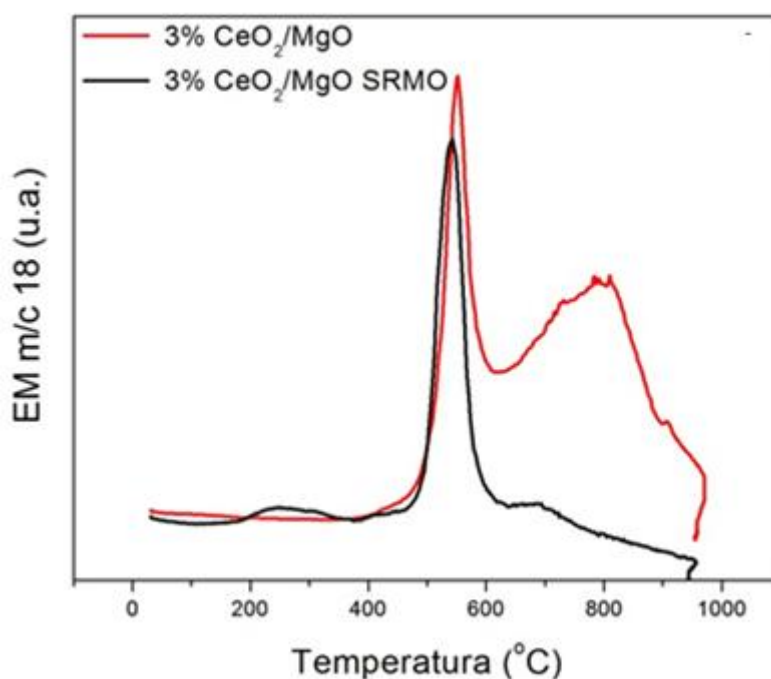


Figura 14. Experimentos de TPR-EM en $\text{H}_2(5\%)/\text{Ar}$ para los catalizadores sometidos al tratamiento de estandarización (A). Integral bajo la curva de la m/c: 18 con respecto al tiempo, frente a la temperatura.

Tal como se muestra en la **Figura 15**, ha sido posible deconvolucionar los perfiles de reducción del primer y del segundo TPR de la muestra del catalizador 3% CeO_2/MgO . En el caso del primer TPR se consigue un ajuste apropiado del perfil considerando dos contribuciones principales, una en torno a 550°C , que representa el 28% del total del área del perfil, y una segunda centrada a unos 760°C que contiene el restante 72% de la producción de agua. El análisis del segundo TPR indica: la aparición de un pico minoritario (10% área) de muy baja temperatura, centrado a unos 280°C ; el pico de 550°C se desplaza a 540°C y, aunque disminuye su área absoluta respecto al primer TPR, representa la contribución principal al perfil (74%); el pico de más alta

temperatura del TPR disminuye significativamente, en términos absolutos por un factor de casi 15 veces, y representando ahora tan solo el 16% del área del perfil.

Para cuantificar el agua asociada a cada uno de los picos del experimento de TPR, y por tanto, determinar el grado de reducción alcanzado por el óxido 3% CeO₂/MgO en cada uno de ellos, se realizó un experimento paralelo de análisis termogravimétrico en atmósfera de 5% H₂/Ar (ATG-H₂). En este experimento, después de someter la muestra a un tratamiento de limpieza de la superficie, el peso de la muestra se equilibró a 200°C en corriente del gas reductor, con el objetivo de evitar la interferencia de agua adsorbida, no asignable a procesos de reducción.

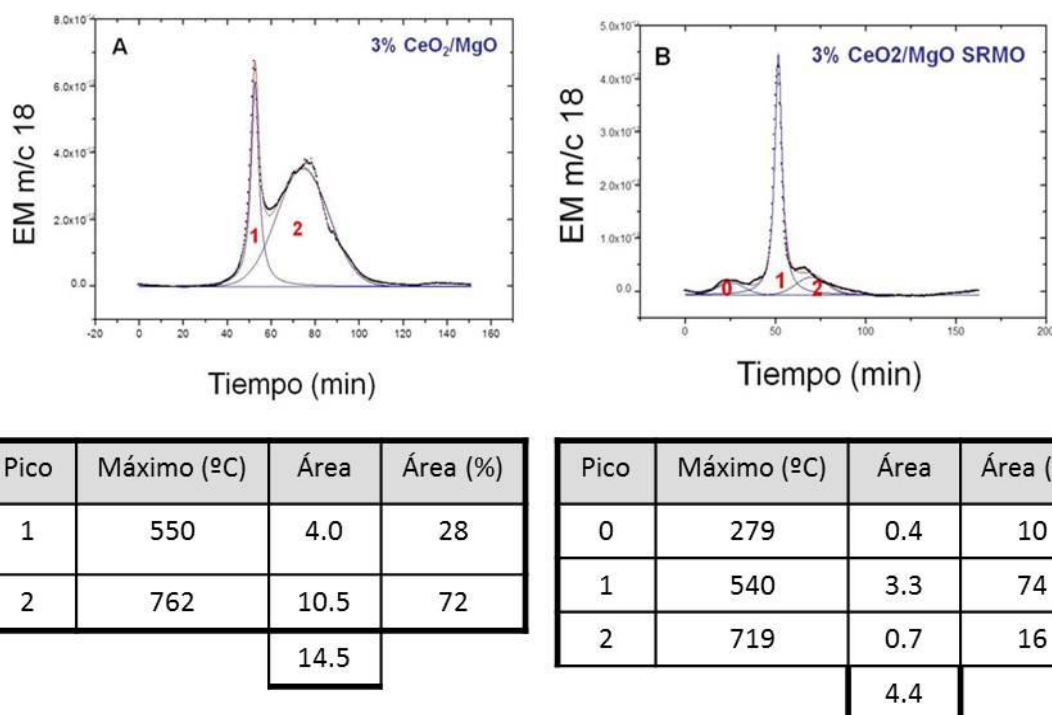


Figura 15. Deconvolución de la m/c: 18 en los experimentos de TPR-EM en H₂ (5%)/Ar

El resultado de este experimento se muestra en la **Figura 16**, donde se representan la pérdida de peso, expresadas en mmol O / mol óxido así como la derivada de la pérdida de peso frente al tiempo, esta última para una mejor comparación con los resultados de los experimentos de TPR de la **Figura 14**. Por su

parte, en la **Tabla 10** se recogen los valores de las pérdidas de peso correspondientes al primer pico de reducción y al proceso global.

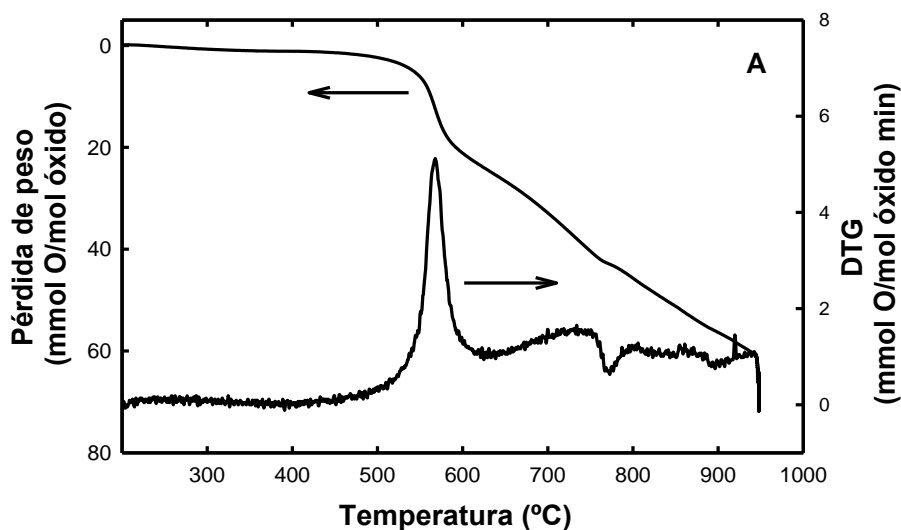


Figura 16. Diagrama de análisis termogravimétrico en 5% H₂/Ar para el catalizador 3% CeO₂/MgO. Se incluyen la derivada de la pérdida de peso en función del tiempo (DTG).

Tabla 10. Pérdidas de peso medidas en las experiencias de ATG (5% H₂/Ar) para el óxido 3% CeO₂/MgO.

Proceso	Pérdida de peso	
	mmol O/mol óxido	Grado de reducción (%) Ce ⁴⁺ → Ce ³⁺
Pico primero	16	107
Proceso global	72	480

Según los datos que se muestran en la tabla, después del primer pico de reducción, todo el CeO₂ se reduce para pasar a Ce₂O₃. Es decir, que si al catalizador 3% CeO₂/MgO se le aplica un tratamiento de reducción con una rampa de calentamiento de 10°C/min, a una temperatura aproximada de 550°C, todo el cerio de la muestra se reduce hasta sesquióxido. Está claro igualmente que, a temperaturas superiores a esta, la muestra se sigue reduciendo, poniéndose en juego en todo el proceso de reducción un total de 72 mol O/mol óxido. Este último hecho se discutirá en detalle más adelante.

De acuerdo con estos resultados, la dispersión del CeO_2 sobre la superficie del MgO modifica sustancialmente su comportamiento redox en diversos aspectos. En primer lugar, se pasa de un proceso diferenciado en dos etapas, una de baja temperatura (superficie) y otra de alta temperatura (masa), a un proceso de reducción en una única etapa de baja temperatura. Por tanto podemos afirmar que aumenta la reducibilidad del óxido a baja temperatura. Por otro lado, muy importante de cara a las aplicaciones, aumenta significativamente la estabilidad de la respuesta redox frente a los tratamientos de alta temperatura. En el caso del catalizador masivo se degrada totalmente la respuesta redox en el intervalo de baja temperatura mientras que prácticamente se mantiene intacta en el catalizador soportado. Como se trata en mayor detalle en otro apartado de esta Memoria, estas diferencias tienen un reflejo en los valores de la capacidad de almacenamiento de oxígeno del material preparado.

Los resultados comentados ponen en cualquier caso de manifiesto que con la síntesis diseñada se han alcanzado los objetivos propuestos inicialmente para este trabajo de Fin de Máster.

4.6 - Microscopía Electrónica

La caracterización estructural de los óxidos y catalizadores preparados en el presente Trabajo de Fin de Máster se completó, a nivel microscópico, con un estudio mediante diversas técnicas complementarias de Microscopía Electrónica de Transmisión y Barrido-Transmisión. En concreto, como técnicas de imagen con resolución a escala atómica se han empleado la Microscopía Electrónica de Alta Resolución (HRTEM, por High Resolution Transmission Electron Microscopy) y la Microscopía de Campo Oscuro Anular de Alto Ángulo en Barrido Transmisión (HAADF-STEM, por High Angle Annular Dark Field-Scanning Transmission Electron Microscopy). Por su parte, para realizar análisis de las muestras con resolución espacial a escalas subnanométrica o atómica se han empleado las Espectroscopías de Emisión de Rayos-X (X-EDS, por X-Ray Energy Dispersive Spectroscopy) y la de Pérdida de Energía de los Electrones (EELS, por Electron Energy Loss Spectroscopy). Con la primera de ellas se han realizado registros tanto en modo transmisión XEDS—TEM como en modo barrido-transmisión (XEDS-STEM). En el caso de la espectroscopía EELS solo se ha trabajado en modo STEM-EELS. Desde un punto de vista experimental indicar finalmente que el análisis de los contrastes observados en las imágenes HRTEM se ha realizado tanto a través del registro de diagramas de difracción digital (DDP: Digital Diffraction Pattern), obtenidos mediante el procesado digital y análisis de Fourier regiones seleccionadas de las imágenes experimentales; como por comparación de los contrastes observados en dichas imágenes con otras simuladas para modelos estructurales concretos, es decir empleando la técnica de simulación de imágenes HRTEM. Mencionar igualmente que la caracterización a escala atómica, TEM/STEM, se ha centrado en todos los casos en las muestras de alta superficie. Las imágenes HAADF-STEM con resolución atómica, los estudios nanoanalíticos STEM-EELS y de tomografía electrónica HAADF-STEM que se presentan en esta Memoria de fin de Master fueron registradas, en el contexto de una colaboración bilateral con el grupo de la Dra. P. Bayle-Guillemaud del CEA Grenoble, en un microscopio TEM/STEM de última generación de aberraciones corregidas tipo Titan-Ultimate.

Estudio TEM/STEM del óxido soporte

En el caso del óxido MgO AS, las imágenes HRTEM muestran, **Figura 17**, agregados de partículas de MgO, con tamaños en el entorno del promedio detectado mediante DRX, y con superficies microfacetadas con predominio de caras tipo {100}, que son las más estables termodinámicamente para este óxido³⁸.

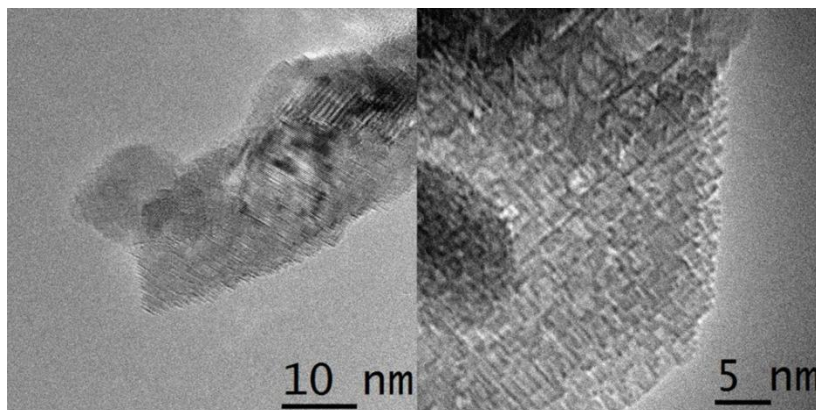


Figura 17. Imagen HRTEM representativa de la muestra del óxido MgO AS.

Estudio TEM/STEM de los catalizadores 3% CeO₂/MgO Acuoso y 3% CeO₂/MgO AcO

La incorporación del cerio al catalizador empleado la impregnación con disolución acuosa da lugar a un material en el que se observan claramente nanopartículas de CeO₂, de diverso tamaño, dispersas sobre la superficie del MgO.

Figura 18.

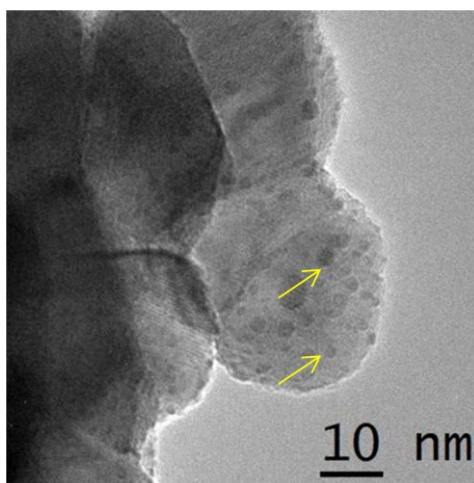


Figura 18. Imagen HRTEM representativa del catalizador 3% CeO₂/MgO Acuoso.

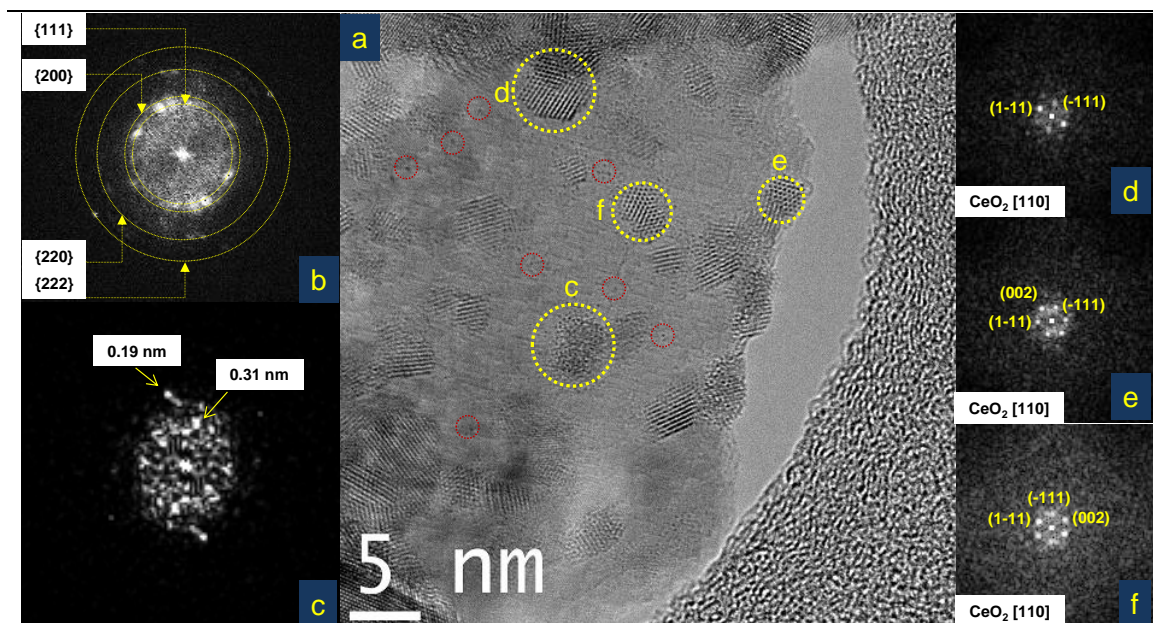


Figura 19. (a) Imagen HRTEM representativa del catalizador 3% CeO₂/MgO AcO. Los círculos rojos indican las posiciones en las que se detectan formas de cerio atómicamente dispersas; (b) DDP general de toda la imagen; (c-f) DDPs de las zonas marcadas con círculo amarillo en (a).

Sin duda alguna, las muestras correspondientes al catalizador 3% CeO₂/MgO AcO, son las que presentan una nanoestructura más interesante. En concreto, en el catalizador simplemente calcinado se observó que el cerio añadido al MgO se distribuía entre dos tipos de nanoestructuras diferenciadas: (1) átomos de Ce dispersos a nivel atómico o formando pequeños clusters y (2) nanopartículas de CeO₂. La presencia de este tipo de especies pudo observarse tanto en las imágenes de campo brillante (HRTEM), **Figura 19**, como en las de campo oscuro, HAADF-STEM, **Figura 21**.

En la imagen HRTEM de la **Figura 19** (a) se observan claramente los dos tipos de especies mencionadas. Nótese así, en las zonas marcadas con círculos rojos, la presencia de contrastes más oscuros en forma de puntos aislados, que corresponderían con las especies de cerio atómicamente dispersas. Más adelante se muestran algunos resultados de simulación de imágenes HRTEM que confirman este extremo.

Junto a estas, coexisten otras estructuras de dimensiones nanométricas cuyos DDPs, **Figuras 19** (b-f), claramente indican que se trata de cristalitos de CeO_2 tipo fluorita. Así, en el DDP general de toda la imagen, **Figura 19** (b), se pueden asignar las reflexiones tipo $\{111\}$ a 0.312 nm, $\{200\}$ a 0.270 nm, $\{220\}$ a 0.190 nm y $\{222\}$ a 0.155 nm de esta fase. Igualmente DDPs realizados en regiones de menor tamaño se puede identificar los nanocristales de CeO_2 en orientación tipo $[110]$, **Figuras 19** (d-f). En algunas zonas como la marcada con c, el DDP, **Figura 19** (c), muestran más bien una fase más desordenada, seguramente correspondiente a agregación de pequeños clusters de átomos de cerio desorientados entre sí o la acumulación de átomos dispersos de cerio. Hasta donde sabemos, este es el primer caso en el que se aportan evidencias de un catalizador de cerio soportado en el que se logra dispersar a nivel atómico una fracción de la masa del cerio añadido al catalizador.

En lo que se refiere a posibles relaciones de orientación entre las nanopartículas de CeO_2 y el MgO soporte, el análisis de los DDPs de imágenes en las que se observan tanto las reflexiones características de ambos componentes, como es el caso del ilustrado en la **Figura 20**, no parece que exista en general una orientación preferencial bien definida. En el caso de la nanopartícula analizada en la imagen HRTEM de esta figura, las reflexiones del CeO_2 se encuentran giradas en torno a 30° respecto a las características del MgO, si bien el ángulo de giro real es difícil de establecer, dado que no se conoce el plano exacto de contacto entre los componentes y, por tanto, el ángulo con el que se está observando en proyección. De cualquier modo no parece tratarse al menos de una relación de orientación sencilla, como pudiera ser el caso de una de tipo de índices cristalográficos paralelos.

Las **Figuras 21 y 22** muestran, por su parte, el aspecto general del catalizador a través de imágenes de campo oscuro, HAADF-STEM. Dado que los contrastes de estas imágenes están directamente relacionados con los valores de los números atómicos medios al cuadrado de los átomos en las distintas columnas atómicas, las zonas correspondientes a regiones pobladas por átomos de Ce aparecen como las más intensas (Mg, $Z=12$; O, $Z=8$ y Ce, $Z=58$). Del mismo modo, las imágenes muestran

fundamentalmente las posiciones de los cationes en la red, dado que el O es la especie más ligera de todas.

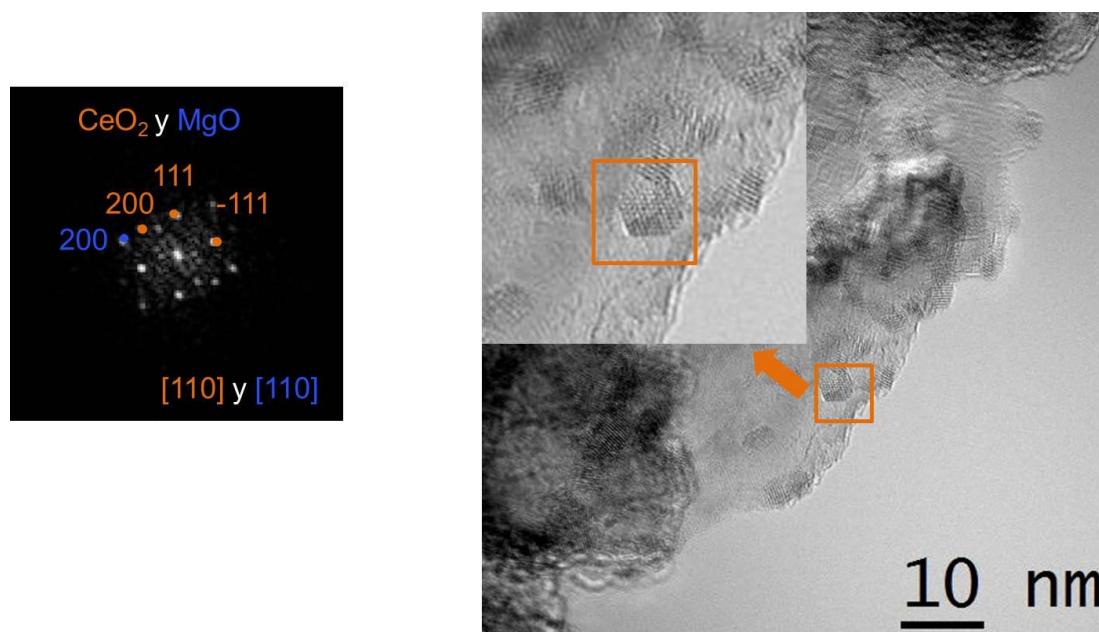


Figura 20. (izda) Imagen HRTEM correspondiente al catalizador 3% CeO_2/MgO AcO Se amplía en la parte superior la zona correspondiente a la nanopartícula marcada en el recuadro. El DDP de esta zona indica la presencia de CeO_2 y MgO en orientación próxima a la $[110]$.

Al igual que lo observado en las imágenes HRTEM, se aprecian regiones de dimensiones nanométricas correspondientes a cristalitas de CeO_2 , dado que se han detectado en los DDPs de estas regiones las reflexiones de tipo $\{111\}$, $\{200\}$ y $\{220\}$ características de esta fase.

Igualmente, se observan contrastes en forma de puntos más brillantes aislados, tales como los marcados con círculo celeste en ambas imágenes experimentales, que corresponden a átomos de Ce individuales. Debe notarse en este caso que estos contrastes intensos se sitúan sobre las líneas de contrastes debidos al soporte y no entre ellas. Dado que los planos del soporte que se identifican en estas imágenes son los de tipo $\{111\}$, podemos concluir que las especies de Ce atómicamente dispersas se sitúan en superficie en contacto directo con estos planos cristalinos y no en las regiones interplanares.

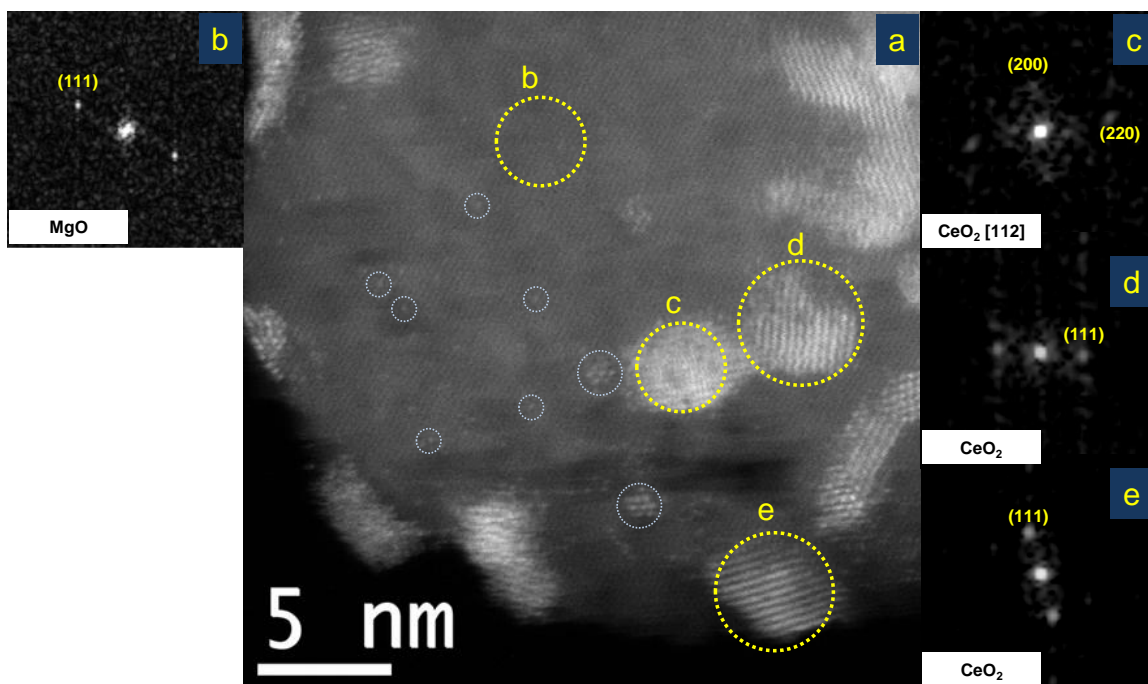


Figura 21. (a) Imagen HAADF-STEM con resolución atómica registrada en el catalizador catalizador 3% CeO_2/MgO AcO; (b-e) DDPs correspondientes a las regiones marcadas con círculo amarillo.

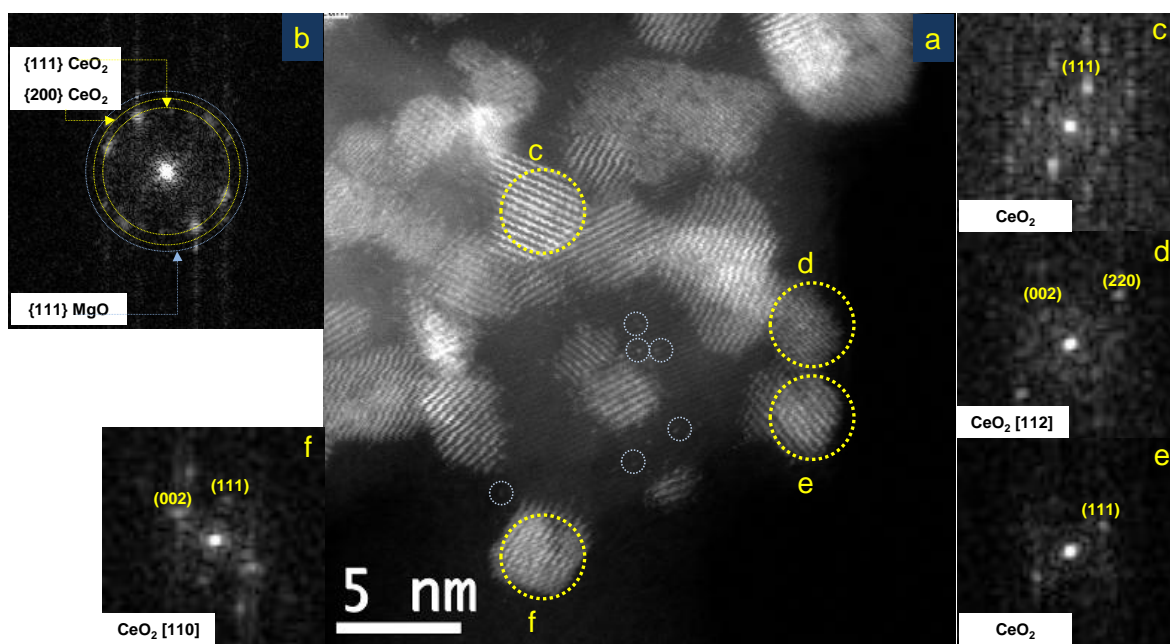


Figura 22. (a) Imagen HAADF-STEM con resolución atómica registrada en el catalizador catalizador 3% CeO_2/MgO AcO; (b) DDP general de toda la imagen; (c-f) DDPs correspondientes a las regiones marcadas con círculo amarillo.

La imagen HAADF-STEM de la **Figura 23** muestra en mayor detalle los contrastes debidos a las formas de cerio altamente dispersas. Sobre las zonas marcadas con flecha amarilla en esa imagen se registraron perfiles de intensidad de la imagen a lo largo de la dirección que contiene a cada uno de los planos {111} del soporte. Nótese como, en ambos perfiles, se observa un máximo acusado de intensidad, con una anchura a mitad de altura (FWHM) del orden de 0.18-0.20 nm, en la zona ocupada por el punto más intenso. Nótese que estas dimensiones se encuentran en el orden de las atómicas. El aumento de intensidad en esta zona de la imagen es del orden del 20% sobre el valor de los otros máximos. Este aumento de intensidad es el esperable en una imagen HAADF-STEM al pasar por una posición ocupada por un átomo de mayor número atómico, como es el caso del Ce en relación al Mg.

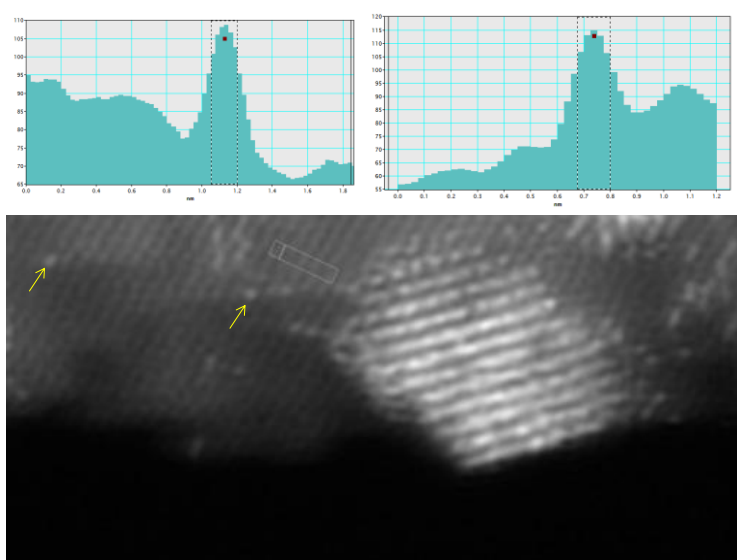


Figura 23.- Imagen HAADF-STEM del catalizador 3% CeO₂/MgO AcO. Se han marcado con flecha amarilla las zonas en las que se han registrados los perfiles de intensidad que se muestran en la parte superior.

Estudio TEM/STEM de los catalizadores 3% CeO₂/MgO SRMO

La aplicación del tratamiento SRMO induce cambios significativos en la nanoestructura del catalizador. Así, tanto las imágenes HRTEM como las HAADFSTEM indican que en la muestra 3% CeO₂/MgO SRMO, **Figura 24**, que el Ce se distribuye

entre cuatro tipos de nanoestructuras diferenciadas: (1) átomos dispersos de Ce sobre MgO (A); (2) pequeños clusters o balsas, seguramente de tipo CeO_x (C); (3) nanopartículas tridimensionales de CeO_2 (B) y (4) capas extensas conteniendo entre 2 a 3 planos de tipo CeO_x (D). A excepción de las nanopartículas, para las que se puede determinar claramente una estructura convencional tipo fluorita, CeO_2 , en el resto de las especies la proporción de combinación con el oxígeno es difícil de determinar sobre la base de las imágenes experimentales, las denominaremos por tanto como formas CeO_x .

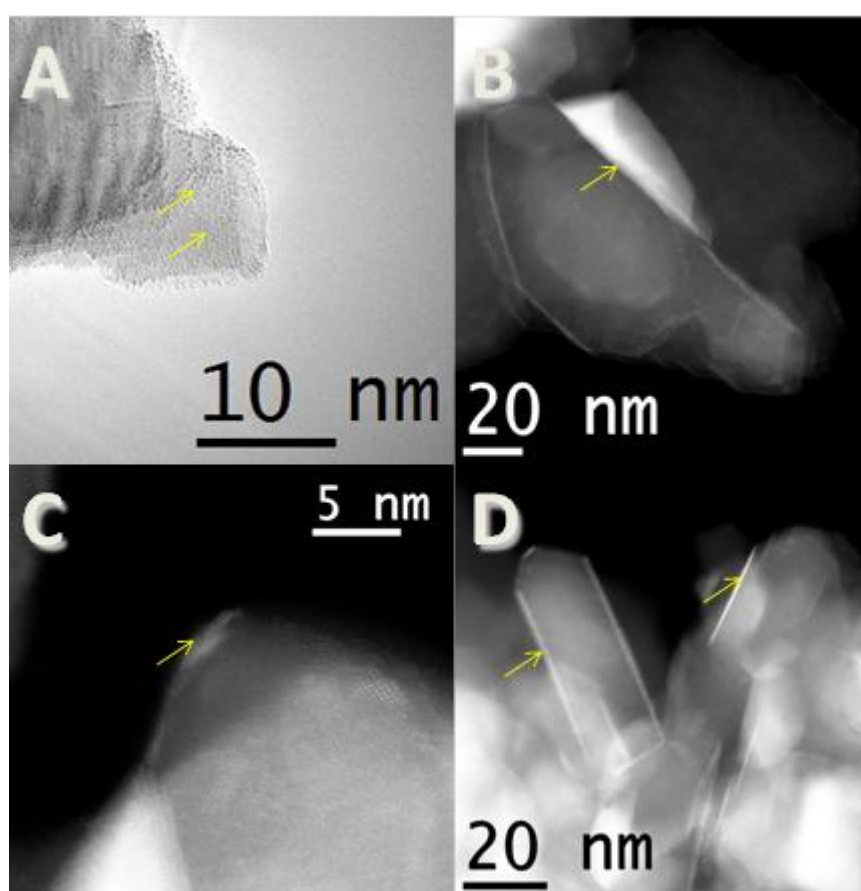


Figura 24. Imágenes representativas del catalizador 3% CeO_2/MgO SRMO dónde se observan las distintas nanoestructuras de cerio mencionadas en el texto: átomos dispersos de Ce (1); nanopartículas grandes de CeO_2 (2), clusters CeO_x (3); capas extensas CeO_x (4).

Se muestran a continuación resultados adicionales que nos permitirán comentar en mayor detalle aspectos relacionados con cada una de estas nanoestructuras.

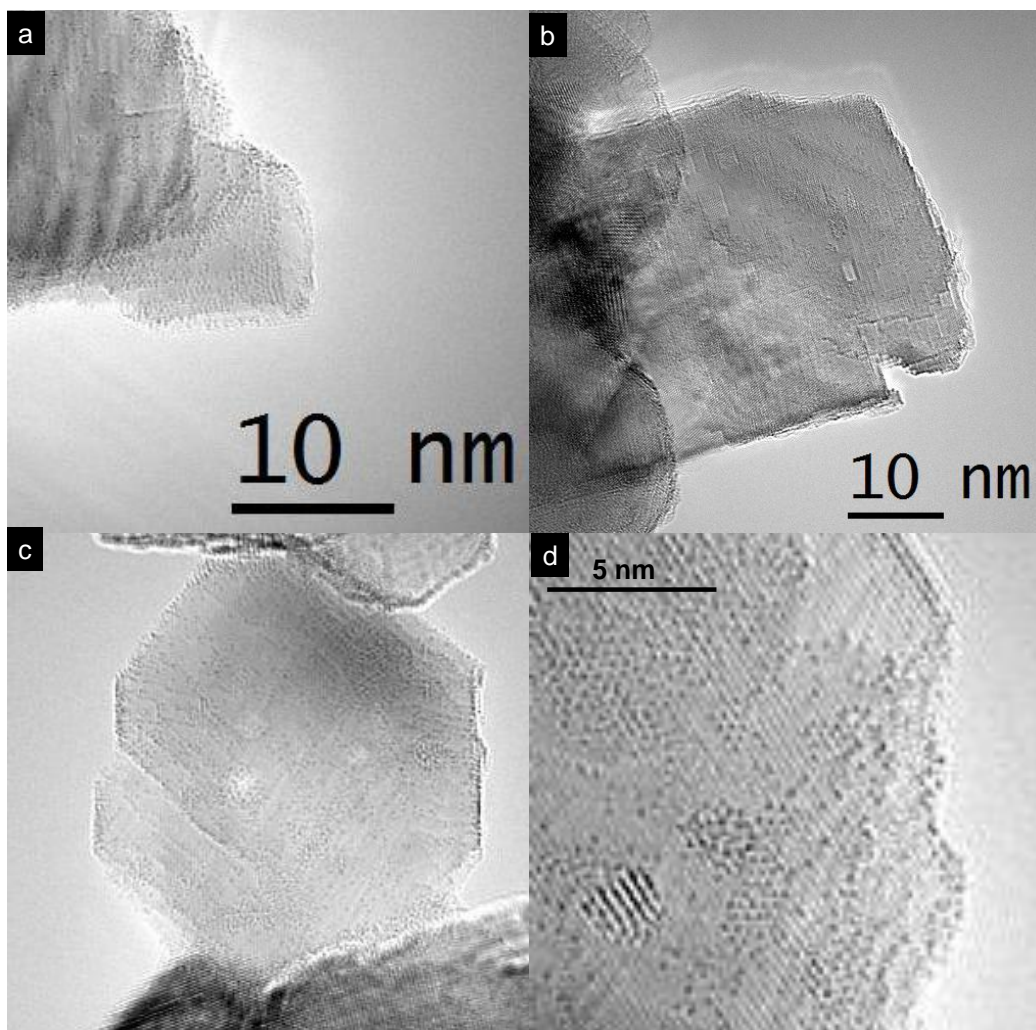


Figura 25. Imágenes HRTEM del catalizador 3% CeO₂/MgO SRMO que ilustran la presencia de especies de Ce dispersas a nivel atómico.

Empezando por las especies de Ce atómicamente dispersas, tal como puede apreciarse en las imágenes HRTEM de la **Figura 25**, nótese en primer lugar que éstas se encuentran en proporción significativamente superior a la observada en el mismo catalizador antes de ser sometido al tratamiento SRMO. En ese caso se detectaron también este tipo de especies, pero en cantidad claramente inferior. Los contrastes en forma de puntos más oscuros aparecen en multitud de casos aislados, pero debe notarse que tienden a agruparse de forma ordenada. Así, considerados en conjunto, la distribución de puntos más oscuros es en general desordenada, pero a nivel local, se distribuyen de forma ordenada y se sitúan en todos los casos siguiendo las pautas correspondientes a los planos subyacentes del MgO. Este detalle se aprecia

especialmente bien en las imágenes de las **Figuras 25 (a) y (d)**. Se generan así zonas en las que la acumulación de estas especies hace pensar más bien en la formación de clusters más o menos extensos de átomos de Ce que pueden llegar a formar estructuras en formas de balsas bidimensionales con altura de una única capa de átomos de Ce.

En la idea de confirmar que los contrastes observados en las imágenes HRTEM comentados pueden deberse a la existencia de átomos de Ce aislados se obtuvieron imágenes simuladas en las que se contemplaban modelos estructurales con este tipo de especies, **Figura 26**. En concreto en el modelo que se presenta en esta Figura, se ha considerado un único átomo de Ce situado sobre una superficie de MgO de tipo {111}. El átomo de Ce se sitúa sobre un átomo de Mg a una distancia de 0.27 nm sobre la normal a esta superficie. Los detalles del modelo son el resultado del análisis de todo el conjunto de imágenes experimentales HRTEM y HAADF-STEM como veremos en párrafos sucesivos.

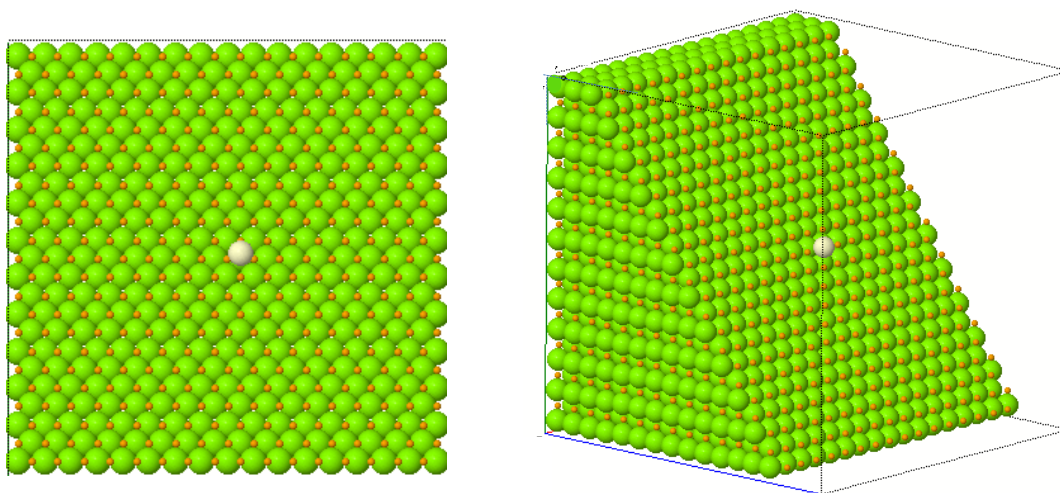


Figura 26. Modelo estructural de un sistema formado por un único átomo de Ce depositado sobre una superficie tipo {111} de un cristal de MgO. A la izquierda se muestra en modelo a lo largo de la dirección en la que se realiza el cálculo de la imagen HRTEM; a la derecha una vista en perspectiva. Las dimensiones de la supercelda son de 5 nm x 5 nm x 5 nm.

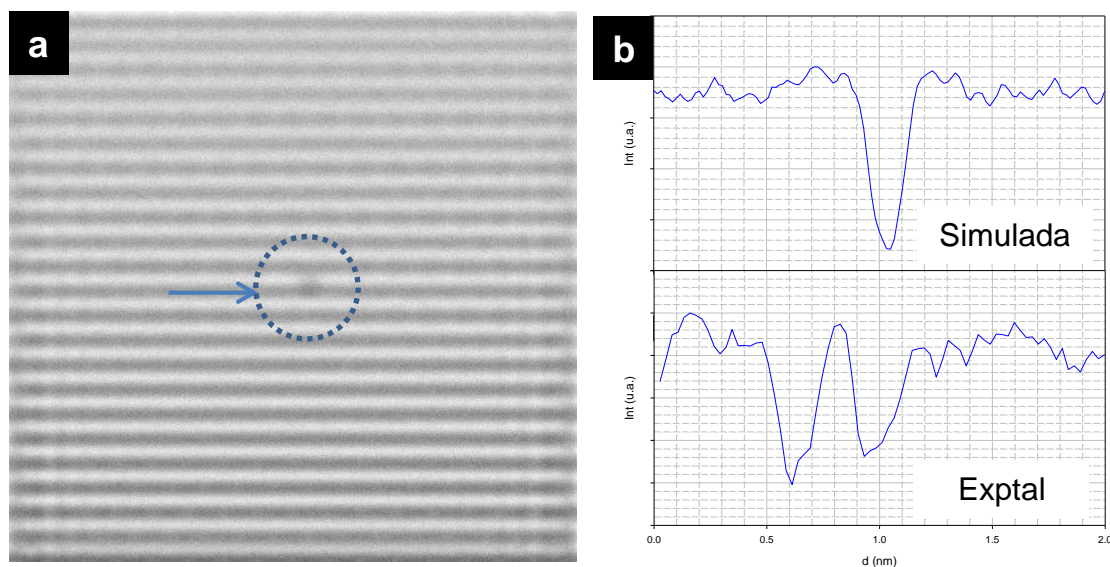


Figura 27. (a) Imagen HRTEM simulada para el modelo de la Figura 26; (b) Perfiles de intensidad correspondientes a: (arriba) la imagen simulada a lo largo de la dirección indicada con flecha azul sobre dicha imagen y (abajo) a una imagen experimental en una zona en la que se observan contrastes asociados a especies de Ce atómicamente dispersas.

La **Figura 27** muestra la imagen HRTEM simulada para este modelo. Nótese que en la posición ocupada por el átomo de Ce, dentro del área marcada con círculo discontinuo, se observa efectivamente, como en el caso de las imágenes experimentales, un contraste en forma de punto más oscuro, sobre una de las líneas correspondiente a uno de los planos {200} del MgO. Estos contrastes pueden compararse de forma adecuada sobre la base de perfiles de intensidad registrados sobre estas imágenes a lo largo de la dirección de los contrastes correspondientes a estos planos, **Figura 27** (b). La semejanza entre ambos perfiles es evidente, observándose en los dos casos mínimos de intensidad acusados en la posición correspondiente al átomo de Ce. En el caso del perfil experimental que se muestra en la **Figura 27** (b) se detectan de hecho los mínimos de intensidad correspondientes a dos átomos contiguos. Es más si se comparan los valores FWHM de los mínimos simulados y experimentales se observa igualmente un buen acuerdo entre ambos, con valores en el orden de 0.18 nm. Esta cantidad está igualmente muy próxima a la observada en las imágenes HAADF-STEM.

Se han realizado cálculos adicionales considerando la localización del átomo de Ce en posiciones alternativas en superficie, tales como sobre un átomo de O, en posiciones intermedias o sustituyendo a uno de los átomos de Mg dentro del plano {111}. En todos los casos se observan contrastes en forma de puntos de menor intensidad en la zona ocupada por este átomo que permiten identificar su presencia de forma inequívoca. En definitiva, los resultados de simulación de imágenes confirman la interpretación hecha de forma intuitiva sobre los contrastes observados en las imágenes HRTEM.

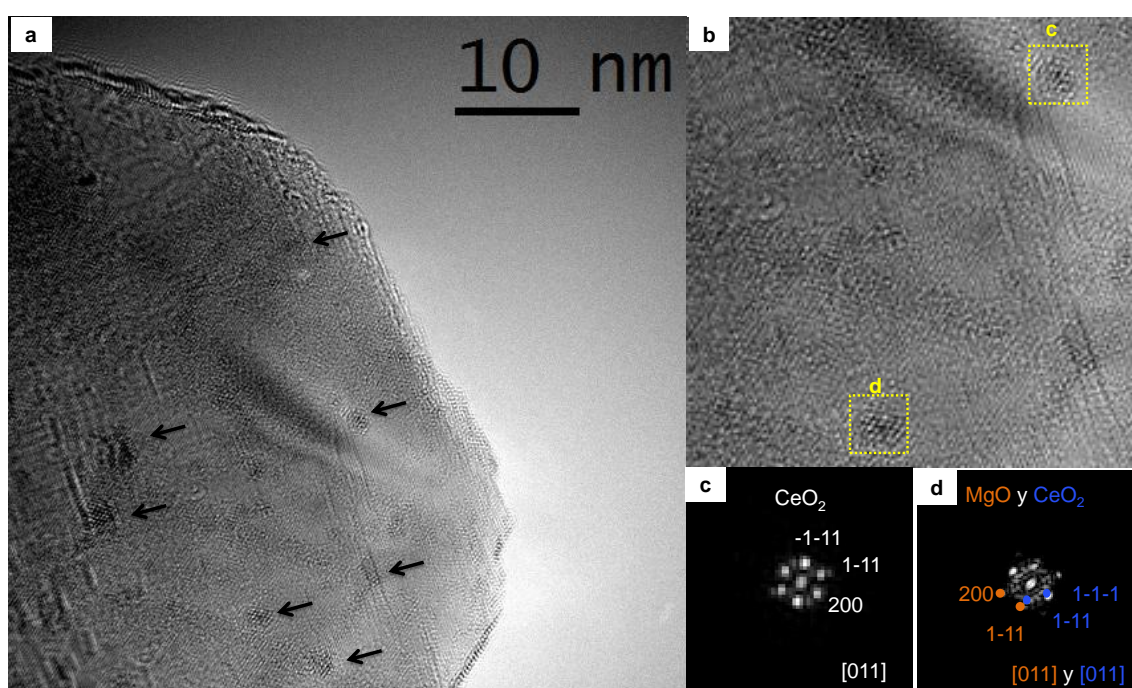


Figura 28. (a) Imagen HRTEM de una región del catalizador 3% CeO₂/MgO SRMO en la que se observan estructuras en forma de balsas CeO_x (se indican algunas con flecha negra); (b) ampliación de (a) en la que se han marcado dos balsas. Se muestran los DDPs en estas zonas en (c) y (d).

En lo que se refiere a las especies en forma de pequeños clusters o pequeñas balsas de CeO_x, las imágenes HRTEM indican que se estas balsas presentan estructuras compatibles con las de la fluorita y que se disponen sobre la superficie del MgO bajo relaciones de crecimiento bien definidas. Estas ideas se ilustran en la **Figura 28** que muestra una imagen HRTEM de una región del catalizador, registrada a lo largo del eje de zona [110] del MgO, en la que se distinguen diversas zonas en las que se localizan nanoestructuras en forma de pequeños parches con contraste diferencial. Tal como se

indica en los DDPs incluidos en las partes (c) y (d) de esta Figura, las reflexiones detectadas pueden asignarse a las del CeO₂ fluorita y además se observa una alineación de las reflexiones del mismo tipo de MgO y CeO₂. El estudio de este tipo de imágenes mediante simulación de imágenes HRTEM indica que estos contrastes pueden deberse a balsas con dimensiones nanométricas crecidas sobre caras {111} del MgO bajo una relación de orientación de índices paralelos, que hace pensar en un crecimiento epitaxial definido por las siguientes relaciones cristalográficas:

$$(111) \text{ MgO} \parallel (111) \text{ CeO}_2 \text{ y } [110] \text{ MgO} \parallel [110] \text{ CeO}_2 \quad [\text{eq.1}]$$

En este tipo de interfase entre ambas fases estarían en contacto los planos de simetría hexagonal de ambos óxidos.

Para confirmar estas ideas se ha llevado a cabo un estudio de simulación. La **Figura 29** muestra los modelos estructurales empleados. En uno de ellos se ha crecido una balsa, de unos 2 nm de diámetro y espesor de 2 monocapas de átomos de Ce, poniendo en contacto una cara {111} del MgO con una cara {111} del CeO₂ y alineando los ejes de zona idénticos de ambas estructuras. Es decir se ha considerado la relación epitaxial mencionada arriba. En un segundo modelo se ha optado, como alternativa, por poner un contacto entre una cara {111} del MgO y una cara {100} del CeO₂. En este caso se han mantenido alineadas las direcciones [100] de ambos componentes.

Los contrastes observados en las imágenes simuladas, así como los correspondientes DDPs, se ajustan mejor, **Figura 30**, para el primer modelo de crecimiento. Si, como hicimos en el caso de los átomos aislados, medimos sobre perfiles de intensidad registrados en la imagen del primer modelo a lo largo de la dirección correspondiente a uno de los planos {002}, que son los que se visualizan en forma de líneas en las imágenes calculadas, las distancias entre mínimos consecutivos se obtienen valores de 0.38 nm. Esta es la distancia que se mide también en las imágenes experimentales. La misma medida sobre la imagen simulada para el contacto (111) MgO || (100) CeO₂ produce valores del orden de 0.22 nm, mucho menores a los correspondientes a las imágenes experimentales. En definitiva, de imágenes HRTEM como las mostradas en la **Figura 28** puede afirmarse que al menos uno de los posibles

crecimientos epitaxiales de las especies CeO_x en forma de balsas sobre el MgO es el correspondiente a la eq1 de arriba.

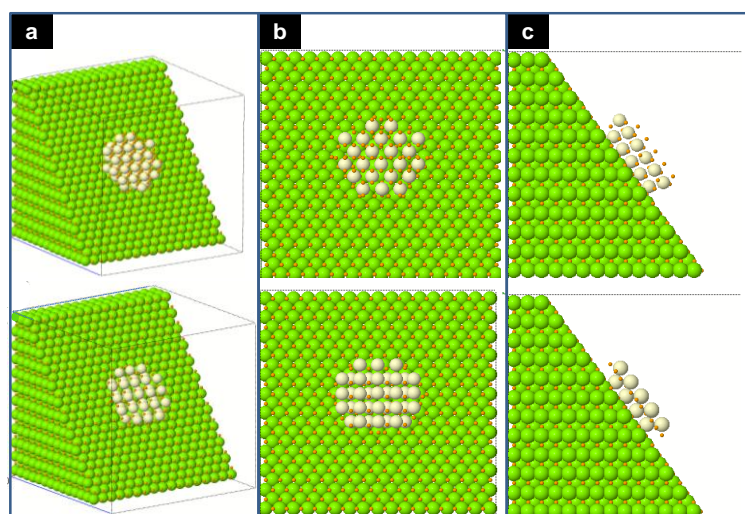


Figura 29.- Modelos estructurales de balsas de CeO_2 de 2 nm de diámetro crecidas sobre una cara $\{111\}$ del MgO . Se han considerado dos posibles contactos en la interfase: $(111) \text{MgO} \parallel (111) \text{CeO}_2$ (fila superior) y $(111) \text{MgO} \parallel (100) \text{CeO}_2$ (fila inferior). En el primer caso se ha supuesto que los ejes $[110]$ de ambas estructuras están alineados. En el segundo se han alineado los ejes $[100]$. En la columna de la izquierda se muestran modelos en proyección; en la del centro en visión frontal, en la dirección en la que se ha realizado el cálculo de la imagen; a la derecha se muestran los mismos modelos en visión perfil.

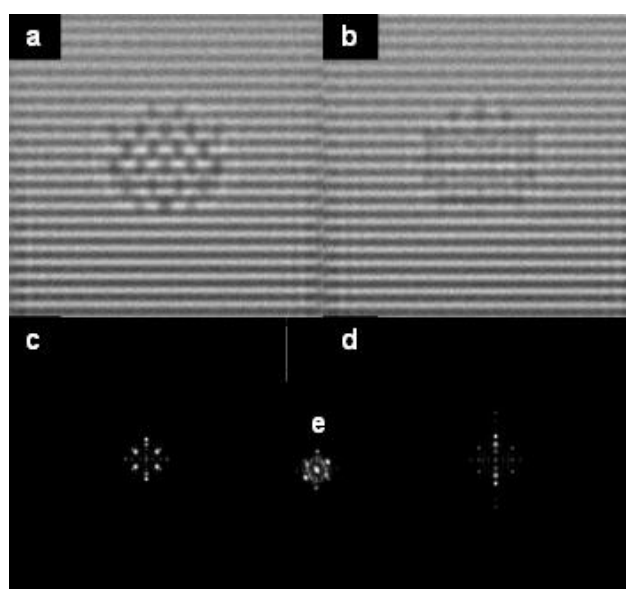


Figura 30. Imágenes HRTEM simuladas y DDPs para los modelos de la Figura anterior: (a y c) $(111) \text{MgO} \parallel (111) \text{CeO}_2$; (b y d) $(111) \text{MgO} \parallel (100) \text{CeO}_2$; (e) DDP experimental.

En lo que se refiere a los dos tipos de especies consideradas hasta el momento, átomos aislados y pequeños clusters o balsas, las imágenes de campo oscuro HAADF-STEM proporcionan información que confirma la comentada hasta el momento sobre la base de las imágenes HRTEM. La **Figura 31** muestra algunas de estas imágenes, en las que se puede apreciar tanto la presencia de contrastes en forma de puntos blancos aislados de gran intensidad, que corresponderían a especies de Ce atómicamente dispersas, como regiones en las que se observan estructuras de puntos intensos ordenadas (las marcadas con círculo rojo) que corresponderían a los clusters o balsas tipo CeOx. Las características estructurales de estas balsas que pueden determinarse sobre estas imágenes corresponden a las ya comentadas en párrafos anteriores.

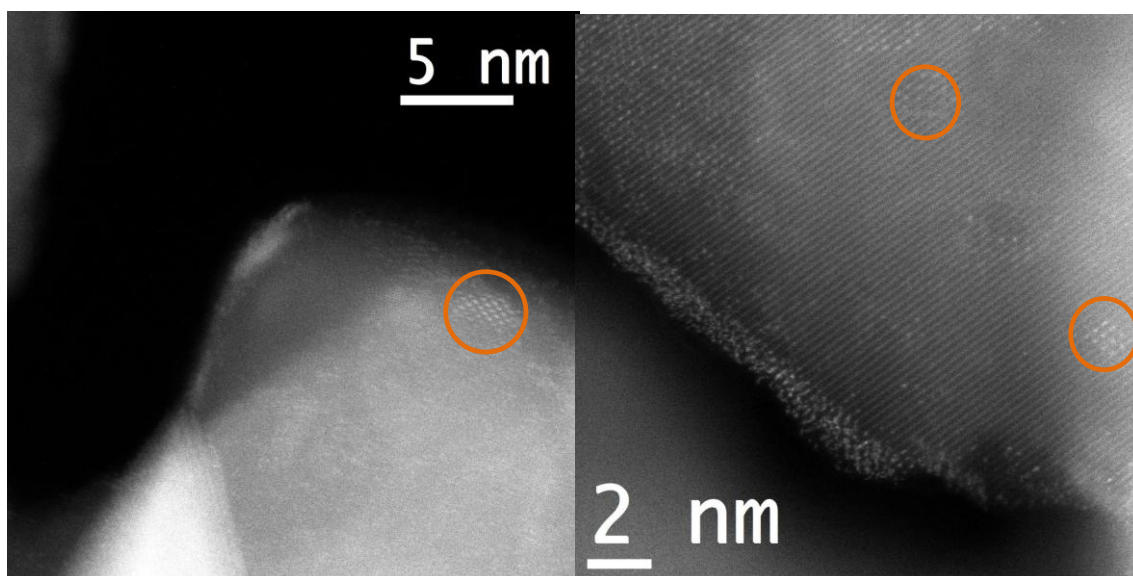


Figura 31. Imágenes HAADF-STEM registradas sobre el catalizador 3% CeO₂/MgO SRMO. Las zonas rodeadas con círculo corresponden a pequeñas balsas CeOx.

La existencia de átomos de Ce atómicamente dispersos se ha confirmado también a través de experimentos STEM-EELS. En la **Figura 32** (a) se muestra una imagen HAADF-STEM en la que se observan contrastes debidos a nanopartículas de CeO₂, a clusters CeO_x y a átomos dispersos. En la imagen HAADF-STEM de la **Figura 32** (b) se ha ampliado la región (marcada con línea discontinua en (a)) en la que se han registrado experimentos STEM-EELS en modo puntual (sonda de tamaño subangstron, aprox. 0.05 nm). Nótese que en zonas, como la marcada con 1, se observan contrastes

debidos a átomos dispersos. El espectro EELS en estas zonas muestra claramente las señales $M_{4,5}$ características del elemento Ce, en torno a 880 eV en la escala de pérdida de energía. En la zona 2, correspondiente a un cluster, la intensidad de la señal $M_{4,5}$ crece apreciablemente, mientras que en otras zonas en las que no se observan contrastes intensos, como es el caso de la marcada con el número 3, solo se observan las señales EELS características del Mg y O. Estos resultados vienen a confirmar directamente, desde un punto de vista analítico en este caso, que los contrastes en forma de puntos muy intensos se deben a especies de Ce atómicamente disperso.

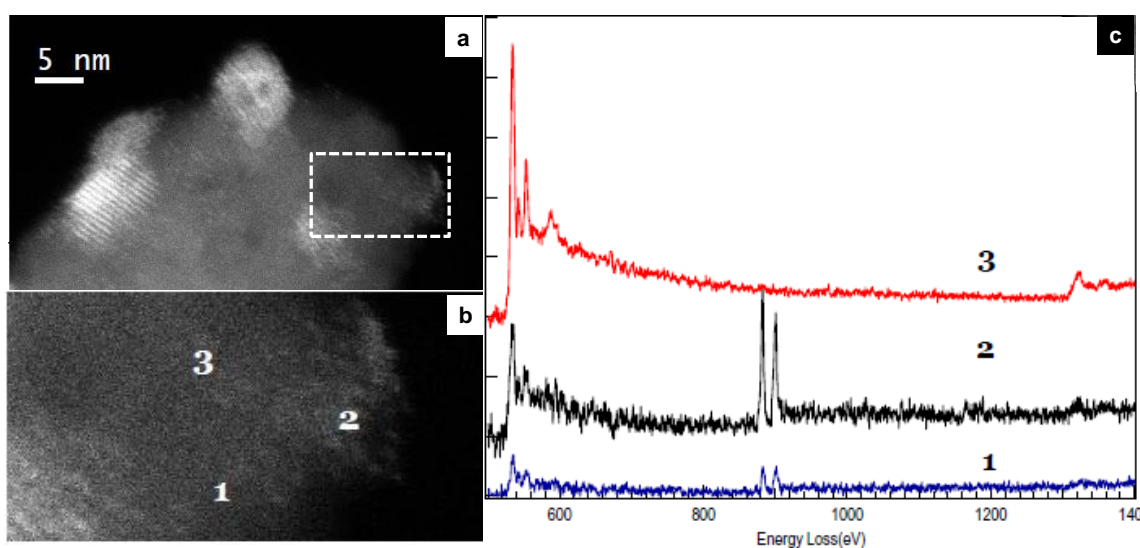


Figura 32.- Imágenes STEM-EELS registradas sobre el catalizador 3% CeO_2/MgO SRMO.

En cuanto a las nanopartículas grandes de CeO_2 (entre unos 10 y 30 nm), las imágenes HAADF-STEM de resolución atómica, como la que se muestran en la **Figura 33**, indican que el crecimiento sobre la superficie $\{111\}$ del MgO puede tener lugar, para estas estructuras de mayor tamaño, implicando un contacto del tipo $\{111\}$ MgO || $\{100\}$ CeO_2 . Nótese claramente cómo en los DDPs que se muestran en dicha **Figura 33**, los planos $\{200\}$ de la nanopartícula se encuentran perfectamente alineados con los $\{111\}$ del MgO. Por tanto, para estas especies puede escribirse la siguiente relación epitaxial:

$$(111) \text{ MgO } || (100) \text{ CeO}_2 \text{ y } [110] \text{ MgO } || [100] \text{ CeO}_2 \quad [\text{eq.2}]$$

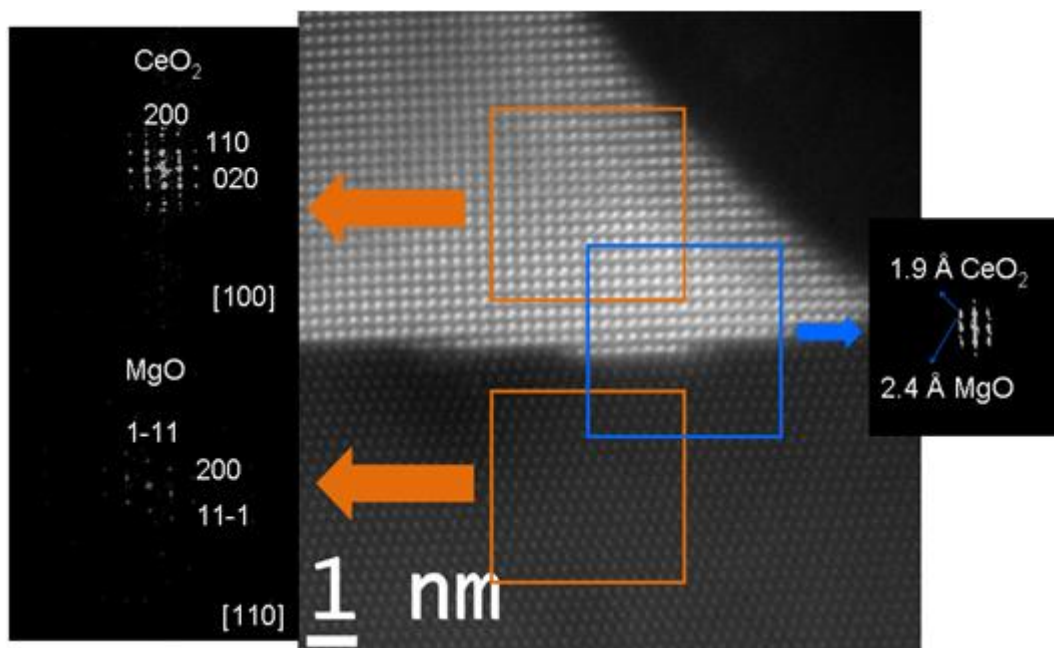


Figura 33: Imagen HAADF-STEM correspondiente al óxido CeO_2/MgO SRMO donde se observan las nanopartículas grandes de CeO_2 . Se incluye los DDP de las zonas señaladas.

Finalmente, en lo que respecta a las nanoestructuras en forma de placas bidimensionales, la **Figura 34** muestra algunas evidencias de su existencia en este catalizador obtenidas en imágenes HRTEM y HAADF-STEM. Nótese, en primer lugar, que cubren grandes extensiones de la superficie del MgO, si bien se observa el cubrimiento preferencial de algunos tipos de caras, quedando otras descubiertas.

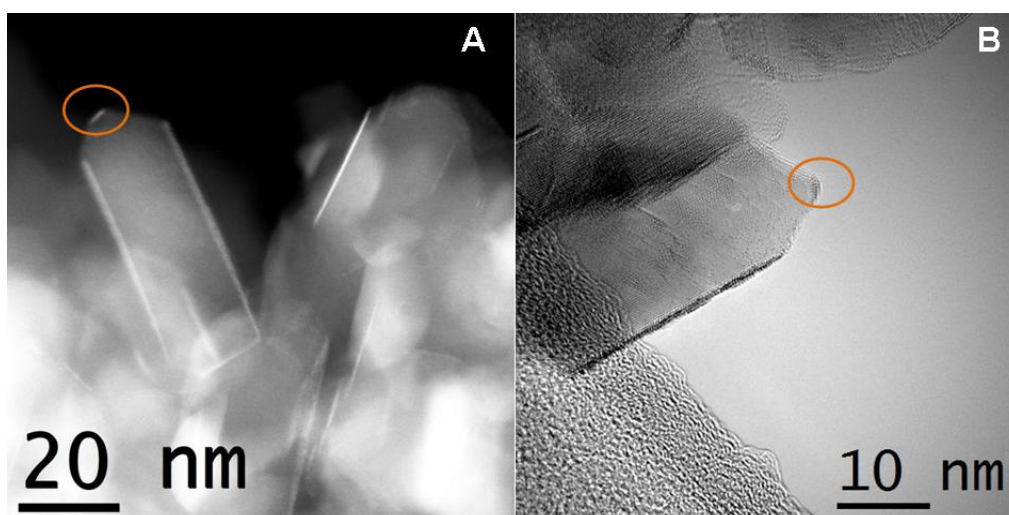


Figura 34.: Imagen HAADF (A) y HREM (B) del catalizador 3% CeO_2/MgO SRMO mostrando placas CeO_x .

Para confirmar que estas estructuras en forma de placas contenían Ce, se realizaron experimentos STEM-EELS en modo espectro imagen. En este tipo de experimentos, se define un área de interés y se registran dentro de ella un número $n \times m$ de espectros EELS completos que cubren la zona de pérdida de energías seleccionada. Se obtienen por tanto una colección de $n \times m$ espectros que pueden ser analizados para determinar, por ejemplo, la distribución de un determinado elemento dentro de dicho área. Es decir, se pueden realizar mapas de distribución elemental, en este caso con resolución subnanométrica. Tal como se muestra en la **Figura 34**, las placas se observan en dos situaciones distintas: (1) en los límites entre granos contiguos de MgO (tal como se indica con flecha blanca en la imagen HAADF-STEM) y (2) sobre la superficie de los granos de MgO (zona marcada con flecha amarilla en la misma imagen). Los mapas de distribución elemental obtenidos a partir de los experimentos de espectro imagen en las regiones intergranulares muestran claramente, **Figura 35 (b)**, la concentración del Ce en la región de las bandas muy intensas observadas en las imágenes HAADF-STEM. Lo mismo ocurre cuando se analiza la distribución de elementos en las zonas de superficie, **Figuras 35 (c-d)**. En este último caso se confirma la presencia de Ce en estas capas superficiales.

La **Figura 36** muestra un caso particular en la que ha sido posible registrar simultáneamente las dos situaciones, es decir una placa situada en una región intergranular (región brillante en la parte superior de la imagen HAADF-STEM (a)) y otra en superficie (región brillante en la parte inferior de la imagen HAADF-STEM (a)).

De nuevo los mapas de distribución elemental obtenidos a partir del análisis de los experimentos de espectro-imagen muestran la presencia de Ce en las dos zonas más brillantes de la imagen HAADF-STEM. Conviene, no obstante, mencionar una cuestión adicional interesante en relación con esta Figura y es la que se refiere al análisis de la estructura fina de los espectros EELS de estas zonas. Tal como se muestra en la parte (f) de esta Figura, las señales M_4 y M_5 del Ce muestran cambios significativos en sus intensidades relativas cuando comparamos los espectros de los dos tipos de placas.

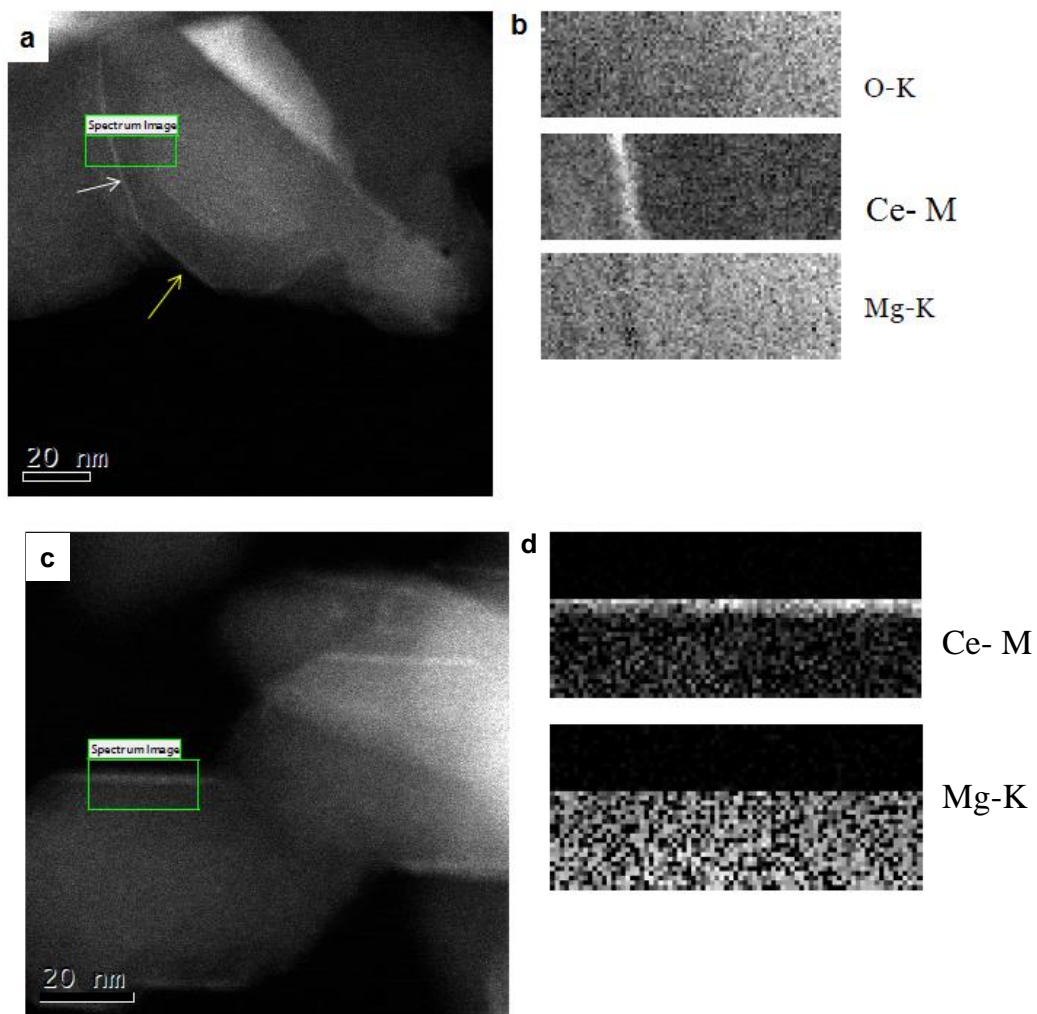


Figura 35. (a y c) Imágenes HAADF-STEM del catalizador 3% CeO₂/MgO SRMO mostrando contrastes correspondientes a placas CeOx; (b-d) Mapas de distribución espacial de los elementos Ce, Mg y O en las zonas en las que se han registrado experimentos tipo espectro imagen.

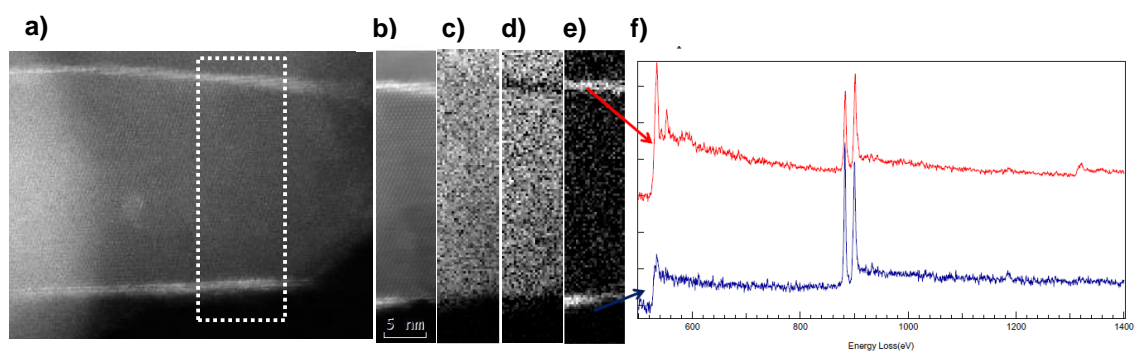


Figura 36. (a) Imagen STEM-HAADF de una zona del catalizador 3% CeO₂/MgO SRMO mostrando contrastes correspondientes a placas CeOx en regiones intergranulares y superficie; (b) ampliación de la zona marcada con recuadro blanco en (a); (c-e) mapas de distribución elemental de O, Mg y Ce, respectivamente; (f) Espectros EELS correspondientes a las zonas marcadas con flecha en (e).

Es bien conocido que dichos cambios están relacionados con el estado de oxidación del Ce. Así, en el caso del espectro registrado en la zona intergranular (espectro en trazo rojo) las intensidades relativas son las esperables para Ce en estado de oxidación +3, mientras que en el registrado en la zona de superficie (en trazo azul) se corresponde con el característico de Ce^{4+} . A pesar de que el análisis de los estados de oxidación del Ce es sensible a los efectos de reducción inducidos por el haz de electrones y de que no puede descartarse un comportamiento diferencial de los dos tipos de Ce en estas estructuras frente a este efecto, los resultados sugieren que la reoxidación del cerio situado en las placas intergranulares no es total. Las dificultades en la difusión del oxígeno puede estar en el origen de estas diferencias en el estado redox del Ce en estas dos especies. Parece por tanto razonable pensar que en catalizador SRMO no todo el cerio se ha reoxidado totalmente.

Se ha analizado igualmente, a partir de las imágenes HRTEM y HAADF-STEM, la estructura de las placas CeO_x y su relación de crecimiento sobre el soporte de MgO . Tal como se muestra en las **Figuras 37 y 38**, las placas están formadas por 2-3 planos de átomos que contienen Ce. Las medidas de distancias interplanares en estas estructuras indican relaciones epitaxiales como las ya encontradas para las estructuras en formas de balsas y descritas mediante las ecuaciones cristalográficas expresadas en las ecuaciones eq1 y eq2 ya mencionadas en párrafos anteriores. Este resultado no resulta sorprendente si se considera que estructuralmente estos dos tipos de nanoestructuras pueden resultar similares y que, tal como se muestra en las imágenes HAADF-STEM de la **Figura 37**, las nanopartículas están conectadas en muchos casos, a las placas superficiales e intergranulares. En concreto, en la **Figura 38** (a) se muestran una imagen HRTEM en la que se observa una placa CeO_x en superficie. Las medidas realizadas sobre perfiles de intensidad, tomados a lo largo de la dirección $[111]$ del MgO , que partiendo de la masa del soporte atraviesan la interfase $\text{MgO}|\text{CeO}_x$, indican en este caso que el plano de contacto del CeO_x en contacto con el óxido soporte es del tipo $\{111\}$ de la fluorita (espaciado en el CeO_2 masivo de 0.312 nm), **Figura 38** (b). Por su parte, el análisis del perfil de la imagen HAADF-STEM de la **Figura**

38 (c), indica valores de espaciados entre los planos de la estructura CeO_x del orden de los característicos de los planos $\{200\}$ del CeO_2 masivo, 0.27 nm.

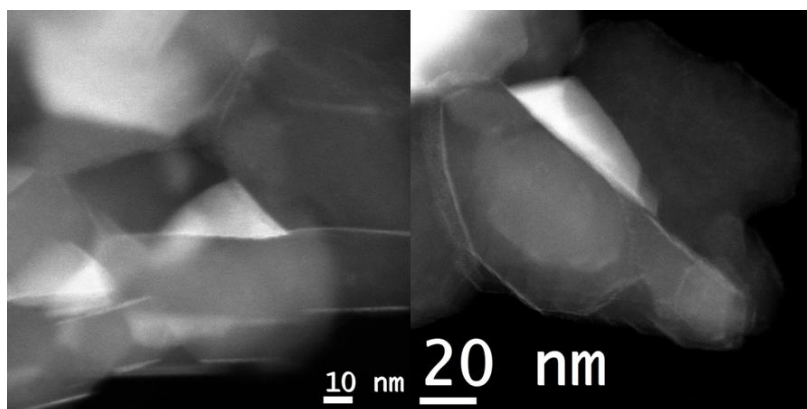


Figura 37. Imagen HAADF-STEM del catalizador 3% CeO_2/MgO SRMO donde se observan las nanopartículas de CeO_2 en línea, conectadas, con las placas de CeO_x .

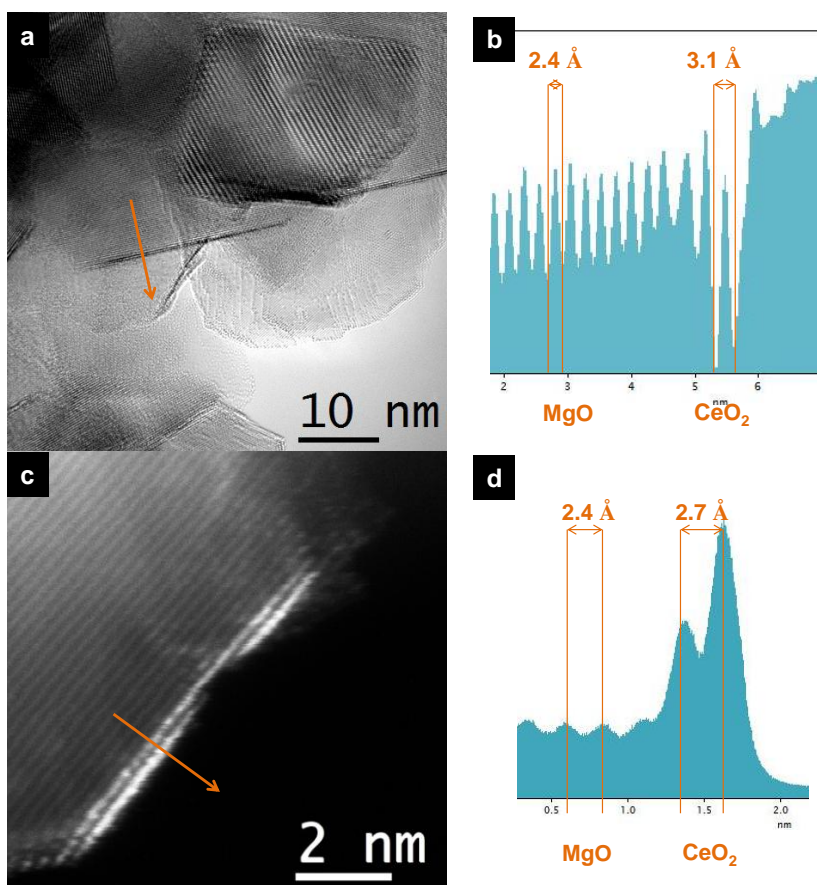


Figura 38. Imagen HRTEM (a) y HAADF-STEM (c) del catalizador 3% CeO_2/MgO SRMO donde se observan las placas CeO_x . Se muestran perfiles de intensidad de estas imágenes, a lo largo de la dirección $[111]$ del MgO , que partiendo de la masa del MgO soporte, atraviesan las estructuras en superficie a través de la interfase $\text{MgO}|\text{CeO}_x$.

En cualquier caso, como muestran estas imágenes el contacto preferencial se da con los planos {111} del MgO y las placas tienen espesores del orden de muy pocas capas del óxido de cerio.

Para determinar en mayor detalle las relaciones espaciales entre las nanoestructuras 2D-3D de CeOx y el MgO soporte y, al mismo, tiempo confirmar su naturaleza bi- o tri-dimensional, se realizó un estudio del catalizador SRMO mediante tomografía electrónica HAADF-STEM. La **Figura 39** muestra la reconstrucción tridimensional de dos regiones de este catalizador.

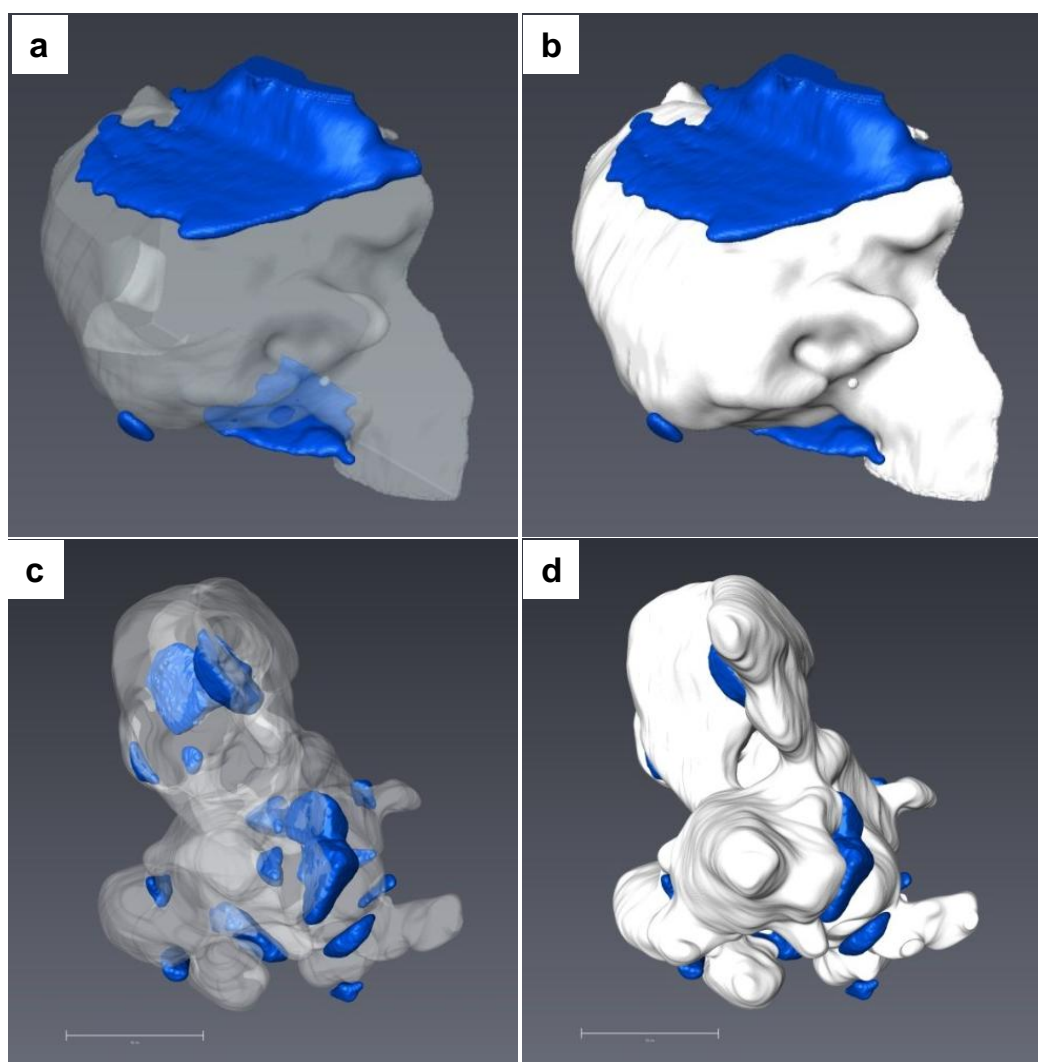


Figura 39. Reconstrucciones tridimensionales de dos regiones del catalizador 3% CeO₂/MgO SRMO. Se representa en azul las regiones correspondientes a CeOx y en blanco (o en trnsaparencia) las correspondientes al soporte MgO.

Las reconstrucciones tomográficas confirman en esencia los aspectos estructurales determinados mediante las técnicas 2D. Nótese por ejemplo, en la **Figura 39** (a-b) la existencia de amplias regiones de carácter bidimensional, placas CeOx, conectadas a las estructuras tridimensionales en forma de nanopartículas. Estas estructuras no están incluidas dentro de la masa del MgO. Se observan igualmente, **Figuras 39** (c-d) otras estructuras 3D parcialmente embebidas dentro de la masa de MgO. Este último detalle puede entenderse a partir de la comparación de las partes (c) y (d). Nótese de hecho que en esta última figura, en la que se representa en color blanco sólido, solo se observa una porción de las partículas de CeO₂, de las cuales una fracción mucho mayor es ya visible cuando se representa el soporte en transparencia, **Figura 39** (c).

Estas conclusiones pueden confirmarse igualmente de la observación de los cortes ortogonales de los volúmenes reconstruidos, **Figura 40**. En este caso se representan cortes del volumen a distintas alturas dentro de la partícula 3D. En estas secciones transversales HAADF las regiones de mayor intensidad corresponden, claro está, a las nanoestructuras que contienen cerio. Nótese la presencia de contrastes en forma de líneas finas, que corresponderían a los cortes de las placas CeOx a lo largo de planos perpendiculares al de la placa; la existencia de nanopartículas conectadas a estas líneas así como de regiones que quedan incluidas dentro de la masa del MgO.

Tal como se muestra en la **Figura 41**, a partir de estas reconstrucciones 3D es posible realizar también una estimación del grosor de las placas CeOx. Empleando en concreto la reconstrucción que se muestra en la **Figura 41**, ha sido posible determinar un ancho del orden de 1.36 nm. Este valor es ligeramente superior al estimado mediante imágenes con resolución atómica, que sugerían espesores de entre 2-3 capas con espesores máximos en torno a 0.06 nm. La diferencia debe tener su origen en la resolución en ángulo de los tomogramas, que es del orden de 2°. Una inclinación de dos grados de una estructura en forma de placa extensa puede dar lugar a un aumento considerable de su espesor aparente. En concreto si consideramos placas con extensiones del orden de unos 30 nm, como es el caso de las observadas en este

catalizador, una inclinación de tan solo medio grado puede dar lugar a un incremento en su espesor aparente de hasta 0.13 nm. Por tanto, si bien las reconstrucciones tomográficas son adecuadas para determinar la morfología de estas placas, no resulta muy conveniente para realizar una estimación muy precisa de su espesor.

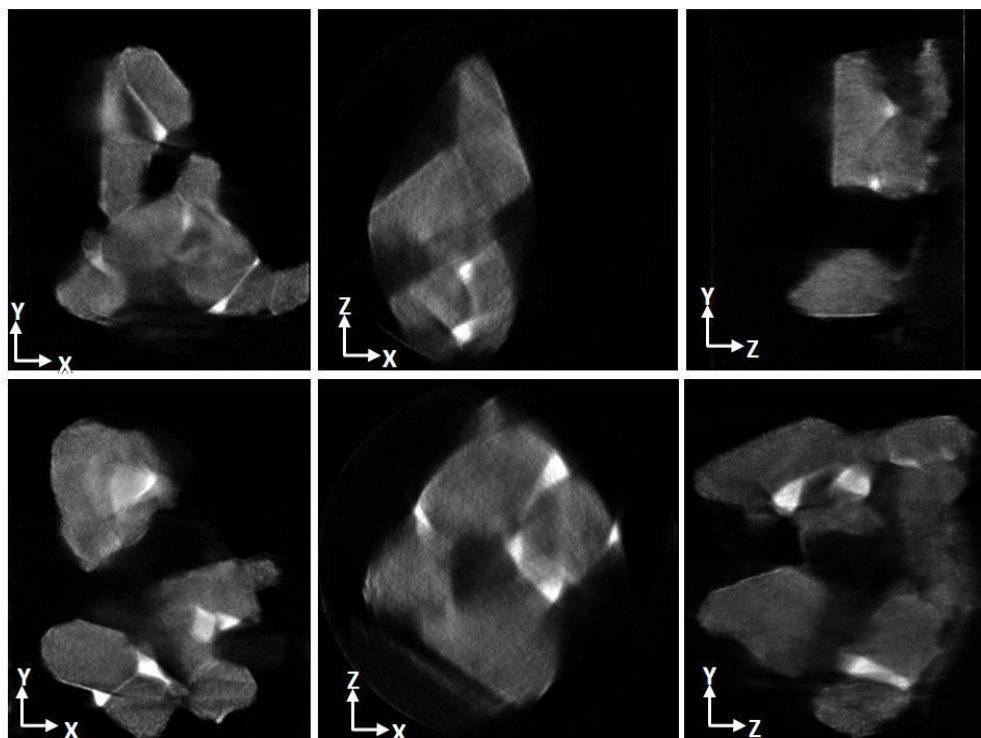


Figura 40. Cortes ortonormales del volumen reconstruido de un tomograma experimental del catalizador 3% CeO₂/MgO SRMO.

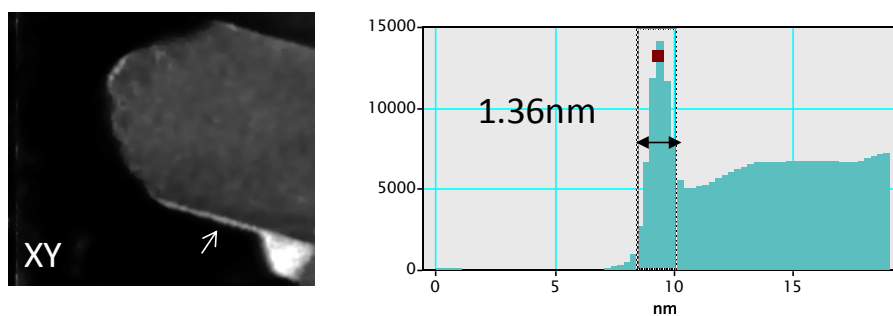


Figura 41. Corte transversal del volumen reconstruido y perfil de intensidad a lo largo de la dirección indicada por flecha en la imagen

Estudio TEM/STEM del catalizador 3% CeO₂/MgO reducido a 950°C y Pasivado

Con el objetivo de entender mejor la estructura del catalizador después de la primera etapa del tratamiento SRMO, es decir tras la reducción a alta temperatura, se ha estudiado mediante TEM/STEM una muestra del catalizador 3% CeO₂/MgO sometida a un tratamiento de reducción en flujo de 5% H₂/Ar a 950°C durante 1h (tratamiento SR) y posteriormente reoxidada de forma muy suave. Esta última etapa de oxidación suave se hace necesaria porque los estudios TEM/STEM se han realizado en condiciones exsitu. Es decir, ha sido necesario extraer la muestra del reactor en el que se ha efectuado el tratamiento SR para preparar la muestra de microscopía y llevarla hasta el interior del microscopio. Durante esta fase, si no se toman las precauciones debidas, se puede producir una reoxidación rápida e incontrolada de las especies reducidas presentes en el catalizador, lo que podría dar lugar a la creación de puntos calientes en la muestra en los que la temperatura alcanzada pudiese ser lo suficientemente elevada como para producir cambios estructurales irreversibles significativos. Se opta por tanto por tratar la muestra reducida a alta temperatura de acuerdo con el siguiente protocolo: (1) tras reducir a alta temperatura, se conmuta a corriente de He para evacuar el H₂ y eliminar todas las trazas de H₂ que puedan quedar adsorbidas sobre la muestra; (2) se enfría en gas inerte hasta temperatura subambiente (-80°C); (3) a baja temperatura se conmuta el inerte por una mezcla 5% O₂/He que se pasa a esta temperatura durante 1h; (4) transcurrido este tiempo, se deja calentar a la muestra libremente desde baja temperatura hasta temperatura ambiente bajo la mezcla oxidante.

Este tratamiento, de pasivación, modifica seguramente el contenido total en especies reducidas que pueden estar presentes en el catalizador tras el tratamiento original a alta temperatura, especialmente de aquellas situadas en superficie. No obstante, es lo suficientemente suave como para evitar modificaciones estructurales de gran calado, como es el caso, por ejemplo, de aquellas que supongan movimientos en la subestructura de cationes, que suelen requerir, por motivos de tipo cinético, condiciones de alta temperatura.

Las **Figuras 42 y 43** recogen los resultados más relevantes del estudio particular de esta muestra. Una primera idea a destacar es que tras este tratamiento se sigue observando la presencia de nanopartículas 3D y placas 2D. Por el contrario, no se observa la presencia de especies de Ce atómicamente dispersas.

El número de nanopartículas es mucho mayor a la observada en el catalizador SRMO. Se analizó la composición de estas partículas mediante X-EDS, observándose, **Figura 43**, que contienen tanto Ce como Mg, variando el contenido de este último entre un 50% y un 20%. Este hecho indica, por tanto, que tras el tratamiento de reducción a alta temperatura se produce la formación de nanopartículas bimetálicas Ce-Mg. De acuerdo con el diagrama de fases de estos dos elementos^{46,47}, la composición del 50% se atribuye al intermetálico CeMg, mientras que las composiciones menores se pueden deber a Ce metálico en su fase δ , que permite la incorporación en forma de disolución sólida de hasta un 30% de Mg en su estructura.

También aparecen nanopartículas, **Figura 43**, con contenidos muy bajos en Mg, atribuibles a CeO₂ ó Ce₂O₃ vecinos a regiones de MgO.

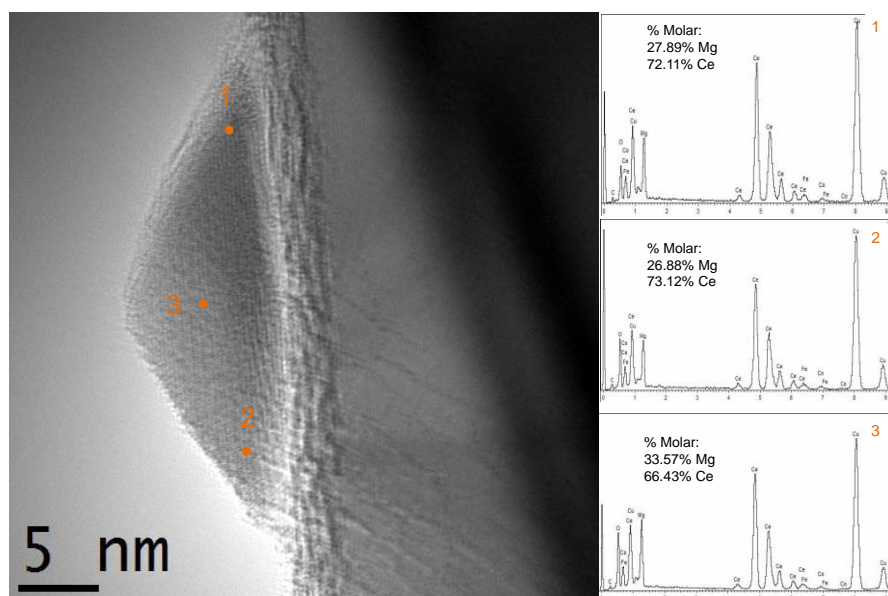


Figura 42. Imagen HREM del catalizador 3% CeO₂/MgO tratado en 5% H₂/Ar 950°C 1h y pasivado. Se incluye el análisis X-EDS de la nanopartícula en las zonas señaladas con punto.

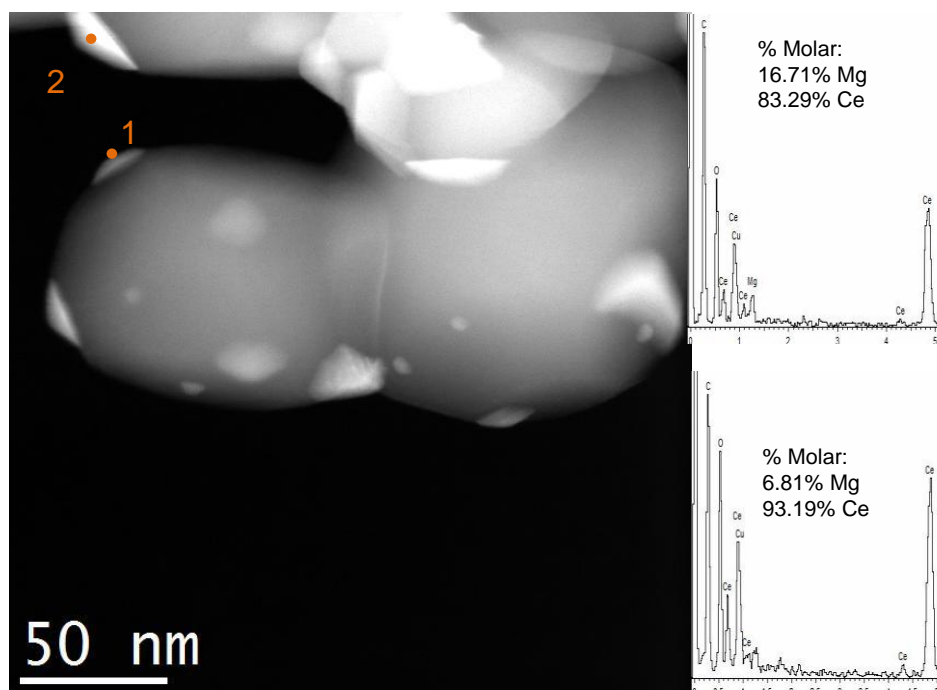


Figura 43. Imagen HAADF-STEM del catalizador 3% CeO₂/MgO tratado en 5% H₂/Ar 950°C 1h y pasivado. Se incluye el análisis X-EDS en los puntos señalados.

En el análisis de los DDPs de las imágenes HRTEM de las nanopartículas, se han hallado evidencias de cuatro fases distintas: (1) el compuesto intermetálico CeMg (**Figura 44**); (2) la fase δ del Ce metálico (**Figura 45**); (3) Ce₂O₃ (**Figura 45**) y (4) CeO₂ (**Figura 45**). Estas fases se corresponden bien con las composiciones halladas por X-EDS.

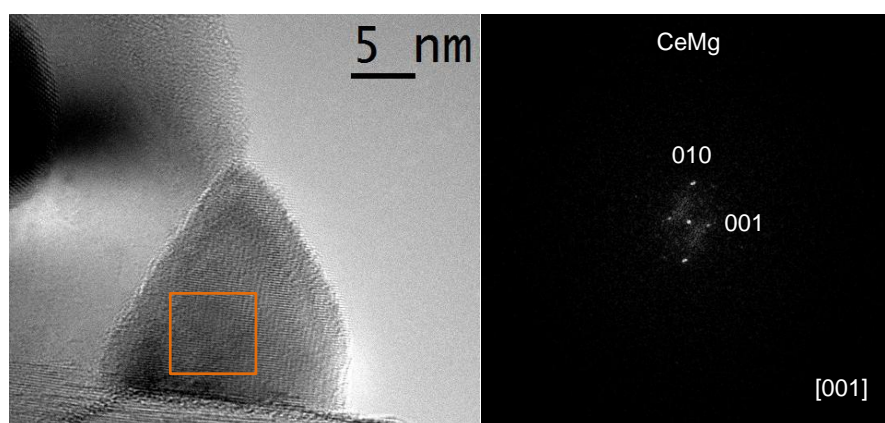


Figura 44.: Imagen HRTEM del catalizador 3% CeO₂/MgO tratado en 5% H₂/Ar 950°C 1h y pasivado. Se incluye el DDP de la zona señalada.

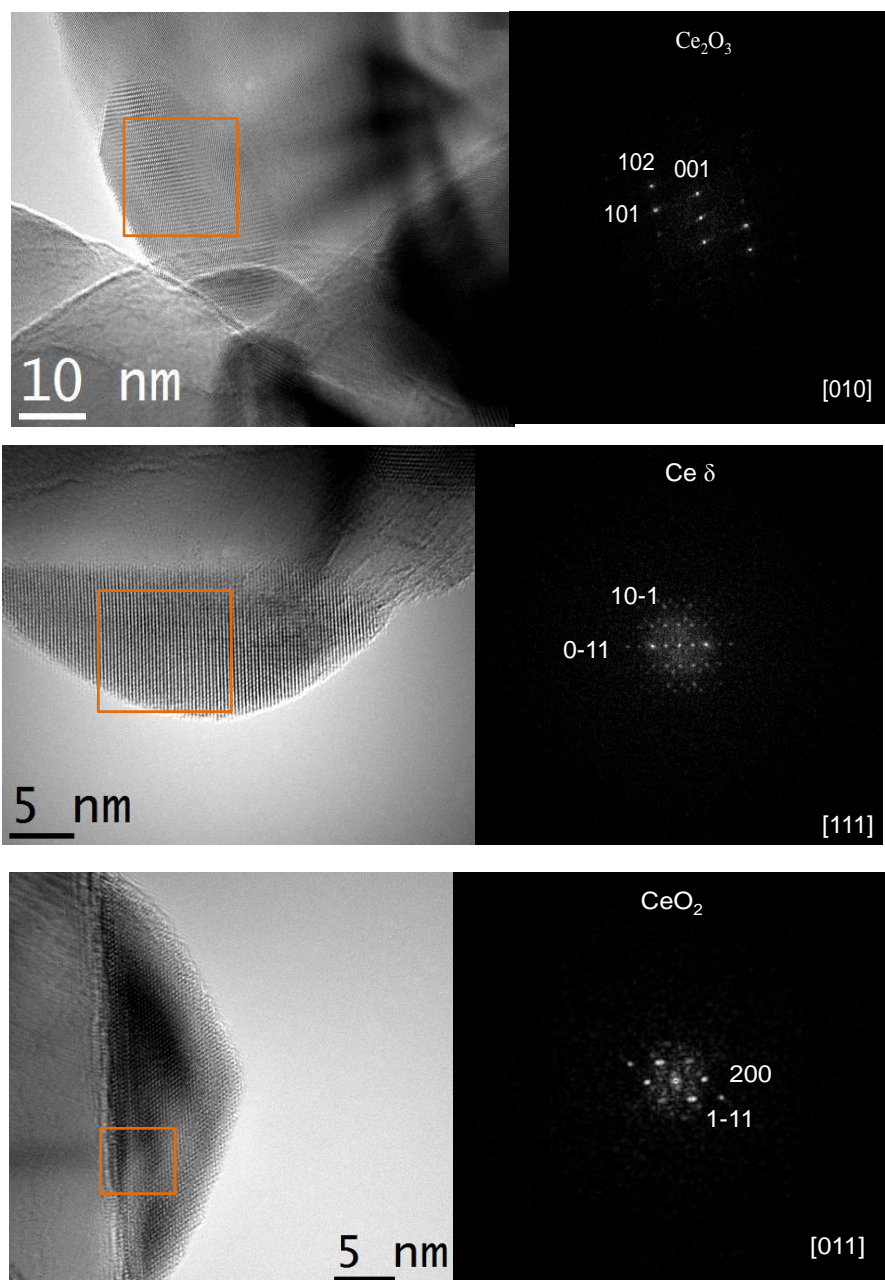


Figura 45. Imágenes HRTEM del catalizador 3% CeO_2/MgO tratado en 5% H_2/Ar 950°C 1h y pasivado. A la derecha, se incluyen los DDPs de las zonas señaladas en cada imagen.

En las nanopartículas presentes en el catalizador sometido al tratamiento SR se observa con frecuencia la coexistencia de dos fases diferentes, distribuidas en forma de una capa exterior y un núcleo diferenciado. Este hecho se evidencia en los DDPs, en los que aparecen reflexiones debidas a un proceso de doble difracción, tipo Moiré (**Figuras 44 y 45**). Los haces difractados en la estructura que forma la corteza externa vuelven a difractarse al pasar por la fase que está en el núcleo. Aparecen así nuevas

reflexiones que no están en ninguna de las fases individuales y que son combinaciones lineales de ellas. Dependiendo de las condiciones exactas de focalización a las que se registra la imagen HRTEM, se registran bien los contrastes de la fase que forma parte de la corteza o del núcleo.

La existencia de esta estructura corteza/núcleo puede tener su origen en la reoxidación en superficie, durante la fase de pasivación, de las partículas de intermetálico formadas tras el tratamiento SR. De esta forma, es posible que se haya generado una corteza formada por óxido de cerio total o parcialmente oxidado, junto con pequeñas cantidades de MgO, dejando en su interior un núcleo del intermetálico no transformado o de Ce δ y una corteza de CeO₂ o Ce₂O₃.

La observación del comportamiento de las nanopartículas de este catalizador bajo el haz de electrones confirma este modelo. Así, en partículas como las que se observan en la **Figura 46** (a), con una distribución de contrastes uniforme y cuyos DDPs indican claramente la formación de un compuesto de naturaleza intermetálica, con presencia de efectos de doble difracción, **Figura 46** (b), la irradiación prolongada bajo el haz de electrones da lugar a cambios estructurales significativos. Se observa en concreto, **Figura 46** (c) la fragmentación de la partículas en diversos dominios cristalinos. Algunos de estos dominios siguen presentando las reflexiones características del intermetálico y otros reflexiones que pueden asignarse a una fase tipo CeO₂. Este comportamiento puede tener su origen en efectos de calentamiento producidos por el haz de electrones que pudieran eventualmente dar lugar a la reacomodación de la corteza oxidada en forma de nanocristales diferenciados de CeO₂.

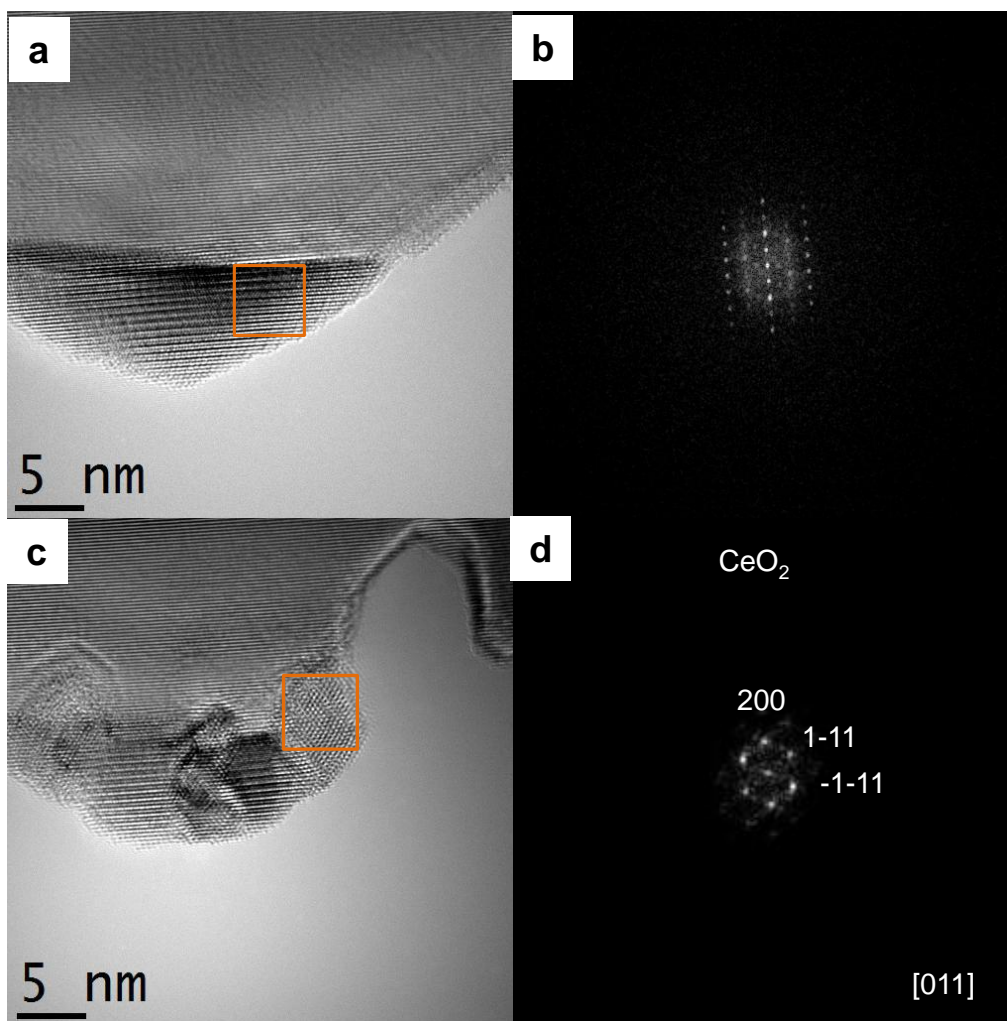


Figura 46. (a-c) Imágenes HRTEM de la misma zona del catalizador 3% CeO₂/MgO tratado en 5% H₂/Ar 950°C 1h y pasivado. La imagen (a) fue la primera adquirida en una zona no sometida a irradiación por el haz de electrones. La imagen (c) corresponde a la misma zona tras un periodo prolongado de exposición al haz de electrones; (b-d) DDPs de las zonas señaladas en cada imagen.

El diagrama de fases del sistema Ce-Mg indica la formación tanto de disoluciones sólidas Ce-Mg como de compuestos intermetálicos con diversas estequiometrías, como es el caso de la CeMg detectada en nuestros estudios HRTEM. Es evidente igualmente en este diagrama que todas las fases presentan puntos de fusión por debajo de 800°C. Este hecho hace pensar que durante el tratamiento de reducción a alta temperatura se haya podido formar eventualmente una fase líquida conteniendo a ambos elementos. El enfriamiento de esta fase líquida en presencia de hidrógeno ha debido dar lugar a las fases observadas. De hecho, el diagrama de fases presenta un eutéctico en torno al 68% en Ce cuyo punto de fusión es del orden de

700°C. Al enfriar por debajo de esta temperatura se produce un equilibrio entre la fase Ce_2O_3 y CeMg , que son precisamente las observadas en nuestro estudio. La formación de una fase líquida podría explicar la formación de las placas superficiales de CeO_x como resultado del mojado de las superficies de MgO . La acumulación de este líquido en las regiones intergranulares pudiera dar lugar igualmente a las placas encontradas entre cristales de MgO .

La oxidación de la disolución sólida Ce-Mg podría dar lugar a especies atómicamente dispersas o clusters de CeO_x , mientras que las de los compuestos intermetálicos podrían generar probablemente cristales 3D tipo CeO_2 .

En resumen, los resultados del estudio realizado mediante TEM/STEM de los catalizadores preparados indican que la adición de cerio al soporte de MgO da lugar a un sistema en el que el cerio queda bien disperso, en forma de nanopartículas de CeO_2 y átomos de cerio individuales. La dispersión es ligeramente mejor cuando el precursor de cerio se añade desde una disolución en acetona. Los tratamientos de reducción a alta temperatura dan lugar a la reducción tanto del Ce como de parte del MgO , produciéndose la formación de partículas de compuestos intermetálicos y de una disolución sólida de Mg en Ce metálico. La oxidación de esta muestra reducida a alta temperatura da lugar a un sistema en el que el cerio se distribuye en hasta cuatro tipos distintos de nanoestructuras: átomos de Ce individuales, clusters o balsas de tipo CeO_x , placas bidimensionales CeO_x y nanopartículas 3D de CeO_2 .

4.7 - Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X

a) Resultados cuantitativos

Se han realizado medidas de análisis de la superficie utilizando la técnica de Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Se han estudiado, sin tratamiento previo de limpieza, los catalizadores 3% CeO₂/MgO y 3% CeO₂/MgO SRMO.

En primer lugar se ha realizado una cuantificación de los principales elementos presentes en superficie. Para ello, se ha utilizado el programa XPSMultiQuant v. 7.00.92 (Dr. M. Mohai, Hungarian Academy of Sciences). En primera aproximación, se ha empleado el modelo homogéneo, eliminando el efecto debido a contaminación superficial mediante el método propuesto en M. Mohai, I. Bertóti³⁹. Para la cuantificación se han usado las siguientes señales: O 1s y C 1s para O y C; Ce 3d y Ce 4d para Ce; y Mg 1s y Mg 2s para Mg.

Los resultados se resumen en la **Tabla 11**, donde se presentan los resultados correspondientes en forma de relaciones molares entre los dos elementos principales. Puede observarse que, en todos los casos, las relaciones Ce/Mg son muy superiores a la determinada por ICP (relación molar masiva Ce/Mg=0.031), lo que viene claramente a indicar que el CeO₂ se encuentra en forma de fase superficial.

Tabla 11. Resultados de XPS para las muestras 3% CeO₂/MgO y 3% CeO₂/MgO SRMO

Muestra	Ce 3d/Mg 2s	Ce 4d/Mg 2s	Ce/Mg ICP	Ce/Mg XPS
3% CeO ₂ /MgO	0.208	0.142	0.031	0.153
3% CeO ₂ /MgO SRMO	0.187	0.120		0.130

La relación Ce 3d/Mg 1s da cuenta de la composición de la superficie en las capas más externas, dado que las energías de ligadura ("binding energy" (BE)) de dichas señales están en torno a los 885 eV y 1300 eV, respectivamente. Por otra parte, la relación Ce 4d/Mg 2s proporciona información algo más interna, siendo las BE de las señales de unos 110 eV y 65 eV, respectivamente. Los valores de recorrido libre medio de un electrón ("inelastic mean free path" (IMFP)) para Ce 3d y Mg 1s son de 1.39 nm y

1.01 nm, respectivamente, mientras que para Ce 4d y Mg 2s son de 2.56 nm y 2.61 nm⁴⁰. Dado que el 95% de la señal XPS proviene de un espesor del orden de 3 veces el valor del IMFP, las señales detectadas proceden, por tanto, de la zona de unos 3.0-4.2 nm para la relación Ce 3d/Mg 1s, y de 7.7-7.8 nm para la relación Ce 4d/Mg 2s. El hecho de que la relación Ce 3d/Mg 1s sea mucho mayor que la correspondiente Ce 4d/Mg 2s indica claramente que el CeO₂ se acumula en las capas más externas del catalizador, en forma de estructuras con espesores de tan solo unos nanómetros. Cuando se comparan los valores de Ce 3d/Mg 1s de los dos catalizadores, puede verse que en la muestra ciclada, dicha relación disminuye de forma apreciable, al igual que la relación Ce 4d/Mg 2s. Esto indica que el movimiento del Ce en el ciclado afecta a un espesor de más de unos 7.8 nm.

b) Señales de Ce 3d

En cuanto a las señales de Ce 3d, se determinó el grado de reducción superficial, mediante la deconvolución del espectro en tres dobletes para Ce (IV) y dos dobletes para Ce (III)⁴¹. En la **Figura 47** se representan las señales de Ce 3d deconvolucionada para las dos muestras.

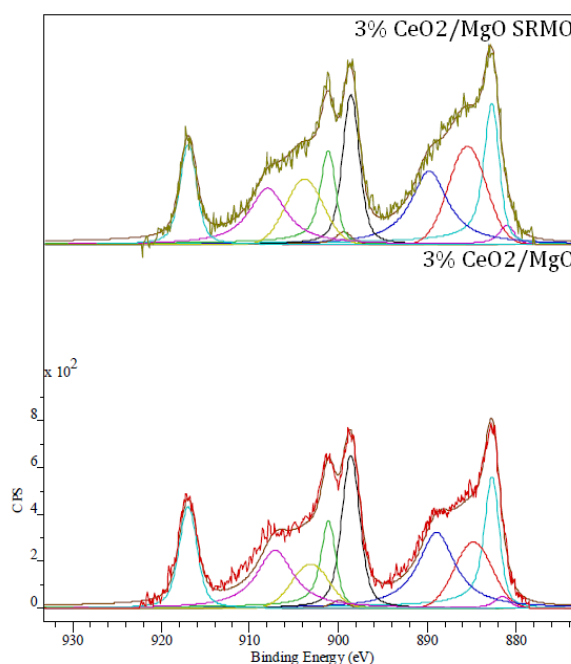


Figura 47. Espectros XPS correspondientes al nivel Ce 3d

El análisis cuantitativo de las señales deconvolucionadas indica que el grado de reducción superficial de las dos muestras es diferente, siendo para la muestra ciclada del 27% Ce^{3+} y para la inicial de tan solo el 20% Ce^{3+} .

c) Señales O 1s y C 1s

LA presencia de un máximo en la señal de O 1s a 532.5 eV indica claramente que las dos muestras, como cabría esperar por el carácter básico del MgO, se encuentran parcialmente carbonatadas en superficie. Nótese igualmente que estos carbonatos pueden eliminarse mediante un tratamiento térmico suave como es, por ejemplo, una reducción a 350°C (curva verde), **Figura 48**.

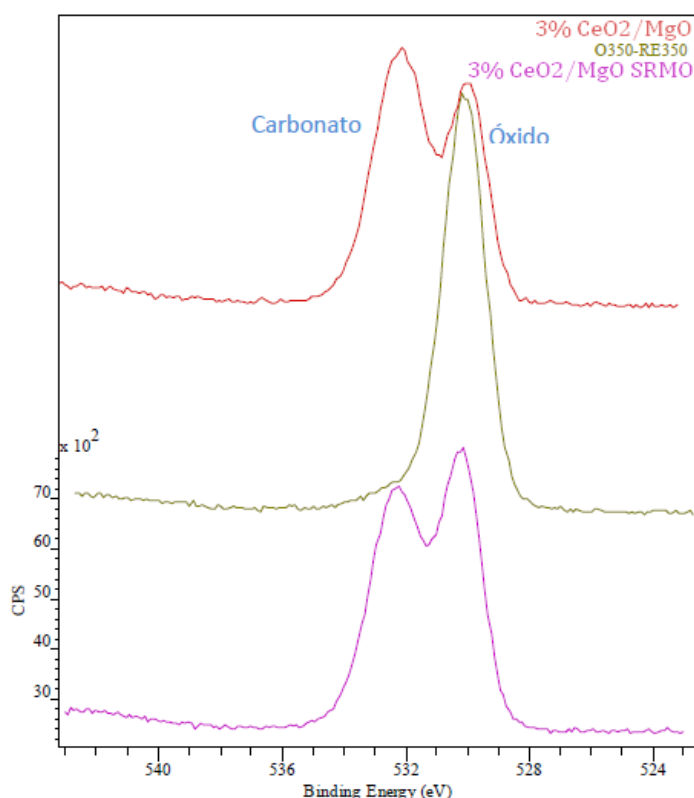


Figura 48. Espectros XPS correspondientes al nivel O 1s.

La señal de C 1s igualmente muestra un pico sobre 290.7 eV, atribuible a los carbonatos, que desaparece al reducir a 350°C, **Figura 49**.

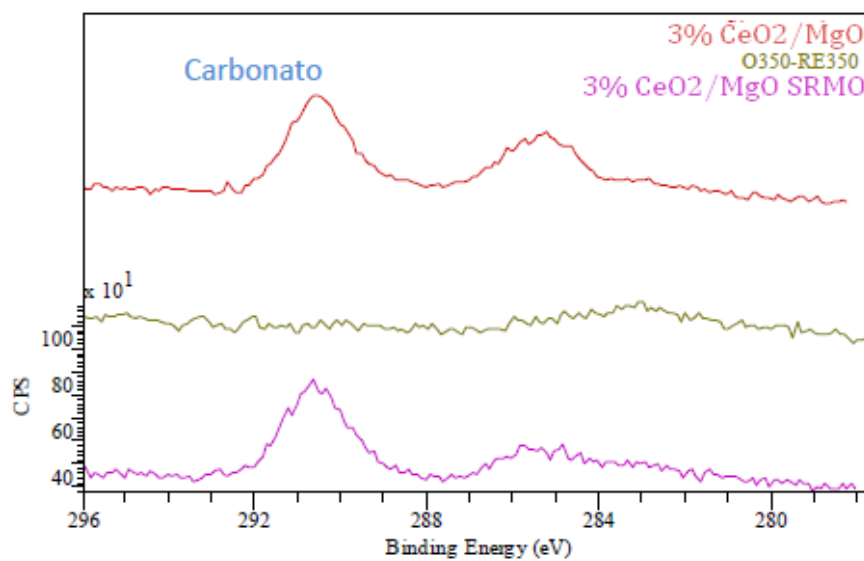


Figura 49. Espectros XPS correspondientes al nivel C 1s

6 - Discusión

Tal como se ha mencionado ya, el óxido de cerio es ampliamente usado en catálisis heterogénea^{7,13} en buena medida debido a su buena capacidad de Almacenamiento de Oxígeno ú OSC (por Oxygen Storage Capacity). Esta OSC tiene su fundamento, como también se ha comentado ya, en el ciclo redox reversible del elemento lantánido entre estados de oxidación tri y tetravalente, pudiendo formar óxidos con composición intermedia entre Ce_2O_3 y CeO_2 que mantienen su armazón estructural básico y cambian su composición de forma continua creando o aniquilando vacantes en la red de oxígeno. No obstante el óxido de cerio plantea todavía ciertos problemas de cara a su aplicación, como es el de su escasa resistencia a los fenómenos de sinterización a alta temperatura, que afectan de forma importante a su comportamiento redox¹⁷ y hace disminuir sus valores de OSC a baja temperatura tras ser expuesto a condiciones térmicas severas. Actualmente se plantea además un problema de origen geopolítico relacionado con la distribución geográfica de las principales reservas de Tierras Raras, que ha conducido a un aumento significativo en el precio de estos materiales. No obstante, a pesar de las restricciones de suministro, los metales de las Tierras Raras se mantienen como componentes claves de catalizadores. Es por ello que se plantea la necesidad de preparar catalizadores con buenas propiedades pero con porcentaje en su composición con respecto a las tierras raras tan bajo como sea posible.

En el presente trabajo de máster se han preparado catalizadores de óxido de cerio soportados sobre óxido de magnesio con el fin de disminuir la carga de cerio del catalizador. El soporte de óxido de magnesio se preparó por calcinación del hidróxido de magnesio siguiendo la metodología previamente utilizada por otros autores^{32, 33}. El análisis mediante DRX confirmó la formación de óxido de magnesio (**Figura 7**) cúbico tipo periclase (estructura tipo cloruro sódico). Además, según la isoterma de adsorción volumétrica de N_2 y aplicando el método t , el óxido de magnesio preparado, no presentó microporos, siendo la S_{BET} de $45 \text{ m}^2/\text{g}$ ³⁷.

La preparación de los catalizadores se realizó empleando una técnica sencilla, la de impregnación a humectación incipiente, usando disoluciones de nitrato de Cerio (III), tanto en agua como en acetona, como disoluciones impregnantes para preparar dos catalizadores distintos. Los precursores se transformaron en CeO_2 mediante un tratamiento de calcinación a 500°C .

Según los estudios mediante Microscopía Electrónica, en la preparación realizada usando acetona como disolvente se alcanzó una mejor dispersión del óxido de cerio. Este hecho pudiera ser debido a la formación de especies $\text{Mg}(\text{OH})_2$ al entrar en contacto el óxido de magnesio con la disolución acuosa⁴². Se prepararon catalizadores con un contenido total en cerio equivalente aproximadamente a una monocapa de óxido de cerio sobre óxido de magnesio, de forma que la carga molar de cerio fue de un 3%. El estudio mediante ICP confirmó la coincidencia entre la composición química nominal y la experimental. Igualmente, los diagramas de DRX nos confirmaron, además del mantenimiento de la estructura cúbica del MgO tras las etapas de impregnación y calcinación, la presencia del CeO_2 en el catalizador en forma de estructura cúbica tipo fluorita (**Figura 9**).

Los estudios mediante microscopía electrónica del catalizador 3% CeO_2/MgO , indicaron además que el cerio se encontraba muy disperso sobre el soporte. No obstante, se observó (**Figura 19**) también una pequeña fracción de átomos individuales de cerio dispersos sobre el óxido de magnesio. Es decir, tal y como se propuso en los objetivos, se ha conseguido dispersar el óxido de cerio en forma de nanopartículas sobre el óxido de magnesio, permitiendo además que una parte del cerio se disperse hasta el máximo nivel, en forma de átomos individuales.

Para saber si las propiedades redox del óxido cerio disperso sobre el óxido de magnesio son mejores a las de un óxido de cerio masivo, se comparó el catalizador 3%

CeO₂/MgO con un óxido de cerio de alta superficie, CeO₂-AS. Según las experiencias de TPR, el perfil de reducción del CeO₂ AS presentaba dos contribuciones, la primera, a temperaturas en torno a 550°C, se atribuye a la reducción del Ce⁴⁺ superficial, y el segundo pico, a temperaturas del orden de 850°C se asigna a la reducción del Ce⁴⁺ masivo. Este comportamiento coincide con el observado previamente por otros investigadores⁴³. Por su parte, el perfil de reducción del catalizador 3% CeO₂/MgO preparado en este Trabajo de Fin de Master, **Figura 13**, lo formaron también dos picos a temperaturas similares al del óxido masivo convencional; el primero centrado sobre 550°C y el segundo a una temperatura de 800°C. No obstante, el área del pico de baja temperatura resultó mucho mayor que la correspondiente al óxido de cerio masivo. Los valores de OSC de ambos materiales se encontraron en buena concordancia con los correspondientes a sus TPRs, Así, a una temperatura de reducción de 500°C, el catalizador 3% CeO₂/MgO fue capaz de almacenar unos 400 mmol O/mol Ce, reduciéndose un 83% del Ce⁴⁺ a Ce³⁺, mientras que el CeO₂-AS tan sólo almacenó tras el mismo tratamiento 62 mmolO/mol Ce, reduciéndose solamente un 8% del total de Ce presente en el óxido.

Además, según los experimentos de análisis termogravimétrico en atmósfera de 5% H₂/Ar, el primer pico de reducción para el catalizador 3% CeO₂/MgO correspondió aproximadamente a la reducción de todo el CeO₂ a Ce₂O₃, lo que vendría a indicar que, a diferencia del óxido masivo que se reduce en dos etapas sucesivas, una de baja temperatura y otra de alta temperatura, en el catalizador de cerio soportado las nanoestructuras de cerio presentes en él (nanopartículas y átomos individuales) se reducen en una única etapa de forma completa a baja temperatura.

En definitiva, en el presente trabajo de máster se ha conseguido no sólo mejorar las propiedades redox del cerio masivo en términos cuantitativos sino, también, en términos cualitativos, consiguiendo un catalizador en el que todo el CeO₂ se reduce, en un único paso, a una temperatura de 550°C. En el caso del óxido convencional a esta temperatura solo se ha reducido su superficie. Se consigue en

otras palabras un catalizador que se comporta como una fase superficial pura, al menos desde el punto de vista redox.

En tratamientos de reducción a temperaturas más altas el catalizador 3% CeO₂/MgO siguió reduciéndose, siendo la pérdida total de peso a lo largo de todo el proceso de reducción de 72 mmolO/mol Ce. Según la bibliografía⁴⁴⁻⁴⁶ esta pérdida de peso adicional en el diagrama de ATG-H₂ puede relacionarse con la reducción ulterior del Ce³⁺ y del Mg²⁺ para formar compuestos bimetálicos Ce-Mg.

Para comprobar esta hipótesis se recurrió a la Microscopía Electrónica. Para ello, se aplicó al catalizador 3% CeO₂/MgO un tratamiento en atmósfera reductora durante 1 hora con el fin de alcanzar el mismo grado de reducción que en el experimento de TPR ó de ATG. A continuación el catalizador se oxidó suavemente mediante pulsos de 5% O₂/He a temperatura ambiente, dado que a esta temperatura los compuestos de CeMg no se reoxidan apreciablemente⁴⁷. Los resultados de nanoanálisis mediante X-EDS de esta muestra confirmaron la existencia de nanopartículas de compuestos bimetálicos Ce-Mg de distinta composición. El análisis de los DDPs de las imágenes HRTEM de estas nanopartículas, confirmaron la formación del compuesto intermetálico de composición CeMg y de la fase δ del Ce metálico (que admite contracciones variables de hasta un 30% de magnesio en su estructura), en buena coincidencia con lo observado mediante X-EDS y con lo previsto por el diagrama de fases del sistema Ce-Mg⁴⁶. Se observó que las nanopartículas están constituidas en muchos casos por dos fases diferentes: un núcleo intermetálico rodeado con una fina corteza de CeO₂ que debe haberse generado muy probablemente por reoxidación superficial de las primeras capas atómicas.

En definitiva, según el análisis del ATG y los estudios mediante Microscopía Electrónica, para el catalizador 3% CeO₂/MgO, el perfil de reducción del TPR corresponde a un primer pico, en torno a 550°C, asociable a la reducción de todo el óxido de cerio presente en el catalizador hasta una fase de tipo sesquíóxido de cerio,

seguido de una segunda etapa, en torno a 800°C, que da lugar a la reducción simultánea del Ce^{3+} y Mg^{2+} con formación de compuestos de naturaleza bimetálica Ce-Mg. La pérdida de peso total obtenida en el diagrama de ATG en H_2 , 72 mmolO/mol óxido correspondió a un intermetálico de composición aproximada $\text{Ce}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}$, lo que viene a coincidir en gran medida con las observaciones realizadas mediante Microscopía Electrónica que indican la presencia en el catalizador reducido a alta temperatura de fases procedentes del enfriamiento del eutéctico $\text{Ce}_{0.68}\text{Mg}_{0.32}$, en concreto la fase CeMg y la fase Ce- δ .

Ha quedado reflejado igualmente a lo largo de la presente memoria que uno de los problemas principales del cerio es el de su desactivación redox a alta temperatura, por la desaparición del pico correspondiente a la reducción superficial⁴³ por fenómenos de sinterización, que son especialmente intensos en ambientes reductores¹⁷. Pues bien, para el catalizador 3% CeO_2/MgO que hemos preparado, se observó que después de un TPR, el primer pico de reducción, el correspondiente a la reducción de todo el Ce^{4+} a Ce^{3+} , permanece en el diagrama desplazándose incluso a temperaturas ligeramente inferiores. Tan sólo disminuye su área ligeramente, en torno a un 18%. Esta pérdida se compensa casi totalmente con la aparición de un pico de muy baja temperatura, centrado en torno a 200°C, que no aparecía en el óxido inicial. Por lo que podría decirse que el tratamiento de alta temperatura no solo no empeora el comportamiento de nuestro catalizador en términos de la cantidad total de oxígeno que se pone en juego en el intercambio redox sino que, en términos de temperatura de salida del oxígeno de la red, mejora sustancialmente. Debe indicarse también que después del tratamiento SRMO, la superficie BET del catalizador tan sólo cambió de 47 a 36 m²/g. Podemos afirmar por tanto que hemos conseguido preparar un catalizador que mejora radicalmente la resistencia a la desactivación en tratamientos a muy alta temperatura, respecto de lo observado en catalizadores convencionales de alta superficie. Este es sin duda uno de los aspectos más sobresalientes del comportamiento del material preparado.

Por microscopía se estudió la muestra después de un tratamiento SRMO, observándose que además de las nanopartículas de CeO_2 y los átomos aislados de cerio que aparecían en el catalizador fresco, aparecieron balsas y placas de CeO_x . La estructura de las balsas y las placas respondieron, desde un punto de vista estructural, a disposición de cationes tipo fluorita, pero el estado de oxidación debe ser mezcla probablemente de Ce^{+3} y Ce^{+4} . Además, se han llegado a determinar relaciones de crecimiento específicas entre MgO y estas especies, aumentando mucho la contribución de la fase dispersa atómicamente respecto del catalizador fresco. Los estudios por tomografía mostraron partículas de CeO_2 parcialmente enterradas en el soporte y se observaron las placas de CeO_2 conectadas en parte las estructuras en forma de nanopartículas. Se observaron igualmente CeO_2 en regiones intercristalinas. La existencia de una pequeña fracción de cerio encapsulado también se confirmó con la técnica de XPS.

En el diagrama de TPR se observó, como se dijo anteriormente, que para el catalizador 3% CeO_2/MgO SRMO el pico del diagrama de TPR correspondiente a la formación del sesquióxido es ligeramente menor que en el caso del catalizador fresco. Una explicación pudiera ser que en el catalizador SRMO tenemos especies CeO_x con mezcla de Ce^{3+} y Ce^{4+} . Por otro lado, en este catalizador se han visto partículas de óxido de cerio parcialmente enterradas en el soporte y en las que el Ce está al menos parcialmente presente en forma de Ce^{3+} y, por tanto, que no contribuirían al primer pico del TPR.

Según el diagrama de fases Ce-Mg^{46} , cuando se calienta el catalizador fresco con el tratamiento SR, a partir de 800°C se produce una fase líquida de Ce y Mg. Al enfriar en atmósfera de hidrógeno, se produce la formación de las fases bimetálicas $\text{Ce}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}$ Ce- δ . La formación de una fase líquida podría ser el motivo de que se haya observado CeO_2 en forma de placas tanto en superficie como en las regiones intercristalinas, ya que dicha fase líquida podría extenderse sobre la superficie y mojar

también regiones intergranulares. Además, las partículas de CeO_2 parcialmente enterradas en el soporte pudiera ser el resultado de la salida del CeO_2 del intermetalico, que dejaría en íntimo contacto al CeO_2 con la masa del MgO .

Terminemos este apartado mencionando que una vez obtenidas mejoras muy importantes en el comportamiento textural y redox con los materiales preparados, nuestros esfuerzos se centran actualmente en la preparación de catalizadores CeO_2/MgO basados en óxidos de MgO de muy alta superficie específica y morfologías superficiales controladas que maximicen las interacciones estructurales con el CeO_2 , de cara a conseguir las mayores dispersiones posibles y, por otro lado, a la evaluación de sus propiedades catalíticas en una amplia batería de reacciones redox y bifuncionales redox-ácido/base.

6 - Conclusiones

Las conclusiones generales más destacables de todo el trabajo realizado son las siguientes:

1. Se han preparado catalizadores de óxido de cerio soportado en los que se ha conseguido dispersar de forma eficiente al cerio y mejorar de forma muy significativa la eficiencia redox del elemento lantánido, observándose tanto reducibilidades como capacidades de almacenamiento de oxígeno a temperaturas bajas muy superiores a las de los óxidos convencionales de alta superficie.
2. En estos catalizadores se ha modificado sustancialmente el comportamiento redox también en los aspectos cualitativos, consiguiéndose que se comporten como una fase pura superficial que se reduce completamente en una única etapa a baja temperatura, en torno a 500 C.

Se ha mejorado de forma muy importante la estabilidad de la respuesta redox frente a los tratamientos térmicos a alta temperatura, consiguiéndose que tras un tratamiento reductor a 900C se mantengan las señales de baja temperatura

3. en cantidades que representan el 92% de las señales detectadas en un catalizador fresco. La pequeña pérdida se compensa con la aparición de formas de muy baja temperatura y un ligero desplazamiento a temperaturas más bajas del pico principal sobre 550 C.

Estas conclusiones generales se apoyan en las siguientes más particulares:

1. En el presente trabajo de máster se han preparado catalizadores de óxido de cerio soportado sobre óxido de magnesio mediante el método de impregnación a humedad incipiente, con aproximadamente una monocapa de óxido de cerio (3% molar) sobre el óxido de magnesio. La composición del CeO_2 estimada coincide con los datos obtenidos mediante ICP. Los estudios estructurales mediante DRX del catalizador 3% CeO_2/MgO confirman las estructuras cúbicas

- del CeO_2 y del MgO . Los estudios texturales indican la ausencia de microporosidad en los catalizadores preparados.
2. Los catalizadores se han preparado usando tanto una disolución acuosa como una disolución en acetona del precursor de cerio. Según los estudios mediante Microscopía Electrónica, en la preparación en acetona hay una mejor dispersión del óxido de cerio sobre el óxido de magnesio.
 3. Los estudios mediante microscopía electrónica del catalizador 3% CeO_2/MgO indican que el cerio se encuentra muy disperso sobre el soporte, formando nanopartículas de óxido de cerio con un tamaño promedio entre 2 y 5 nm. Además se observa una pequeña porción de átomos individuales de cerio dispersos sobre el óxido de magnesio.
 4. Los estudios de las propiedades redox mediante TPR y OSC indican que el catalizador 3% CeO_2/MgO es más reducible que un óxido de cerio masivo. A una temperatura de 500°C , el catalizador 3% CeO_2/MgO es capaz de almacenar unos 400 mmolO/mol Ce, reduciéndose un 83% del Ce^{4+} a Ce^{3+} , mientras que $\text{CeO}_2\text{-AS}$ tan sólo almacena 62 mmolO/mol Ce, reduciéndose solamente un 8% del total de Ce presente en el óxido
 5. El perfil de reducción del catalizador 3% $\text{CeO}_2/\text{MgO}_2$ lo forman dos picos, el primero centrado sobre 550°C y el segundo a una temperatura de 800°C . Según los estudios mediante ATG en 5% H_2/Ar y microscopía electrónica, el pico de baja temperatura se debe a la reducción del óxido de cerio a sesquióxido de cerio, y el segundo pico es debido a la formación de compuestos intermetálicos CeMg .
 6. Los estudios por microscopía electrónica indican la formación del intermetálico CeMg y la fase δ del Ce metálico (que permite hasta un 30% de magnesio en su estructura) durante la reducción a alta temperatura.

7. Después de un primer TPR, el catalizador 3% CeO₂/MgO SRMO sigue manteniendo el pico de reducción a baja temperatura, que se pierde por contra en el CeO₂ masivo tras aplicar el mismo tratamiento.
8. La superficie del catalizador 3% CeO₂/MgO después del tratamiento SRMO sólo disminuye ligeramente.
9. Los estudios por microscopía del catalizador 3% CeO₂/MgO SRMO revelan una nanoestructura muy peculiar, observándose que además de las nanopartículas de CeO₂ y los átomos aislados de cerio que aparecen en el catalizador fresco, aparecen estructuras 2D en forma de balsas y placas de CeO_x. La estructura de las balsas y las placas responden a disposición de cationes tipo fluorita, pero el estado de oxidación es posiblemente mezcla de Ce⁺³ y Ce⁺⁴, al menos en el caso de aquellas que quedan situadas en las regiones intergranulares. Además, se establecen relaciones de crecimiento específicas entre MgO y estas especies, aumentando mucho la contribución de la fase dispersa atómicamente respecto del catalizador fresco.
10. Los estudios por tomografía muestran partículas de CeO₂ parcialmente enterradas en el soporte y se observan las placas de CeO₂ conectadas en parte con las estructuras en forma de nanopartículas. Se observa igualmente CeO₂ en regiones intercristalinas. La existencia de cerio encapsulado también se confirma con la técnica de XPS.
11. En el diagrama de TPR se observa para el catalizador 3% CeO₂/MgO SRMO que el pico del diagrama de TPR correspondiente a la formación del sesquióxido es menor que en el caso del catalizador fresco. Una explicación pudiera ser que en el catalizador SRMO tenemos especies CeO_x con mezcla de Ce³⁺ y Ce⁴⁺. Por otro lado, en este catalizador se han visto partículas de óxido de cerio parcialmente

enterradas en el soporte y en regiones intercristalinas que puede que no se reduzcan fácilmente a sesquióxido.

12. Según el diagrama de fases CeMg, cuando se calienta el catalizador fresco mediante el tratamiento SR, a partir de 800°C se produce una fase líquida de Ce y Mg. Al enfriar, se produce la formación de intermetálicos $\text{Ce}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}$ y de la fase Ce- δ . La formación de una fase líquida podría ser el motivo de que se haya observado CeO_2 en forma de placas bidimensionales, ya que dicha fase líquida podría mojar la superficie y las regiones intergranulares. Además, las partículas de CeO_2 parcialmente enterradas en el soporte pudiera ser el resultado de la salida del CeO_2 del intermetálico, que dejaría en contacto al CeO_2 con la masa del MgO.

7 - Bibliografía

1. Bernal S, García R, Rodríguez-Izquierdo JM, Trillo JM. Influence of the textural properties on the catalytic activity of 4f oxides. *Surface Technology* 1984;22(3):299-304.
2. Rayner-canham, G. química inorgánica descriptiva. (2ª ed.). méxico, D.F.: Prentice-hall. (2000). .
3. Tsivadze AY, Ionova GV, Mikhalko VK. Nanochemistry and supramolecular chemistry of actinides and lanthanides: Problems and prospects. *Prot Met Phys Chem Surf* 2010;46(2):149-69.
4. Zhu Z-, Long Z-, Cui D-, Zhang S-, Zhang G-. Preparation of ultra-fine particle-sized CeO₂ powder and its UV absorbance. *Zhongguo Youse Jinshu Xuebao* 2005;15(3):435-40.
5. Chaves Chaves L. Tesis doctoral, Universidad de Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. 2010.
6. Ivanov VK, Polezhaeva OS, Tret'Yakov YD. Nanocrystalline ceria: Synthesis, structure-sensitive properties, and promising applications. *Russ J Gen Chem* 2010;80(3):604-17.
7. Bernal S, Blanco G, Cauqui MA, Corchado P, Pintado JM, Rodríguez-Izquierdo JM, Vidal H. Fundamental properties of a new cerium-based mixed oxide alternative as TWC component. *Stud Surf Sci Catal* 1998;116:611-8.
8. Kašpar J, Graziani M, Fornasiero P. Chapter 184 ceria-containing three-way catalysts. *Handb Phys Chem Rare Earths* 2000;29:159-267.
9. Sadi F, Duprez D, Gérard F, Miloudi A. Hydrogen formation in the reaction of steam with Rh/CeO₂ catalysts: A tool for characterising reduced centres of ceria. *J Catal* 2003;213(2):226-34.
10. Zhang Y, Andersson S, Muhammed M. Nanophase catalytic oxides: I. synthesis of doped cerium oxides as oxygen storage promoters. *Appl Catal B Environ* 1995;6(4):325-37.
11. Yeste MP. Tesis doctoral, Universidad de Cádiz, Cádiz. 2009.

12. González ID, Navarro RM, Wen W, Marinkovic N, Rodríguez JA, Rosa F, Fierro JLG. A comparative study of the water gas shift reaction over platinum catalysts supported on CeO₂, TiO₂ and Ce-modified TiO₂. *Catal Today* 2010;149(3-4):372-9.
13. She Y, Zheng Q, Li L, Zhan Y, Chen C, Zheng Y, Lin X. Rare earth oxide modified CuO/CeO₂ catalysts for the water-gas shift reaction. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34(21):8929-36.
14. Biedermann R. China's great game on rare earth elements and the new raw materials diplomacy of the European Union. *Tamkang J Int Aff* 2011;15(2):43-85.
15. Drajem, M., & Ratnam, G. Rare earth prices soar even as China pledges supply. *Bloomberg* 2010.
16. Johnson MFL, Mooi J. Cerium dioxide crystallite sizes by temperature-programmed reduction. *J Catal* 1987;103(2):502-5.
17. Colussi S, Trovarelli A, Cristiani C, Lietti L, Groppi G. The influence of ceria and other rare earth promoters on palladium-based methane combustion catalysts. *Catalysis Today* 2012 1/17;180(1):124-30.
18. Fornasiero P, Dimonte R, Rao GR, Kaspar J, Meriani S, Trovarelli A, Graziani M. Rh-loaded CeO₂-ZrO₂ solid-solutions as highly efficient oxygen exchangers: Dependence of the reduction behavior and the oxygen storage capacity on the structural-properties. *J Catal* 1995;151(1):168-77.
19. Izu N, Omata T, Otsuka-Yao-Matsuo S. Oxygen release behaviour of Ce_(1-x)Zr_xO₂ powders and appearance of Ce_(8-4y)Zr_{4y}O_(14-δ) solid solution in the ZrO₂-CeO₂-CeO_{1.5} system. *J Alloys Compounds* 1998 5/29;270(1-2):107-14.
20. Otsuka-Yao-Matsuo S, Omata T, Izu N, Kishimoto H. Oxygen release behavior of CeZrO₄ powders and appearance of new compounds and t^* . *Journal of Solid State Chemistry* 1998 6;138(1):47-54.
21. Otsuka-Yao S, Morikawa H, Izu N, Okuda K. Oxygen evolution properties of CeO₂-ZrO₂ powders as automotive exhaust sub-catalysts and the phase diagrams. *Nippon Kinzoku Gakkaishi* 1995;59(12):1237-46.
22. Otsuka-Yao-Matsuo S, Izu N, Omata T, Ikeda K. Thermodynamic behavior of various phases appearing in the CeZrO₄-CeZrO_{3.5} system and the formation of metastable solid solutions. *J Electrochem Soc* 1998;145(4):1406-13.
23. Balducci G, Fornasiero P, Di Monte R, Kaspar J, Meriani S, Graziani M. An unusual promotion of the redox behaviour of CeO₂-ZrO₂ solid solutions upon sintering at high temperatures. *Catal Lett* 1995;33(1-2):193-200.

24. Fornasiero P, Kašpar J, Graziani M. Redox behavior of high surface area rh-loaded Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ mixed oxide. *J Catal* 1997;167(2):576-80.
25. Rodriguez JA. Electronic and chemical properties of mixed-metal oxides: Basic principles for the design of DeNO_x and DeSO_x catalysts. *Catalysis Today* 2003 10/15;85(2-4):177-92.
26. Klicpera T, Zdražil M. Synthesis of a high surface area monolayer MoO₃/MgO catalyst in a (NH₄)₆Mo₇O₂₄/MgO/methanol slurry, and its hydrodesulfurization activity. *J Mater Chem* 2000;10(7):1603-8.
27. Karim AM, Su Y, Engelhard MH, King DL, Wang Y. Catalytic roles of co O and co 2+ during steam reforming of ethanol on Co/MgO catalysts. *ACS Catal* 2011;1(4):279-86.
28. Hattori H. Heterogeneous basic catalysis. *Chem Rev* 1995;95(3):537-58.
29. Maccallini E, Tsoufis T, Policicchio A, La Rosa S, Caruso T, Chiarello G, Colavita E, Formoso V, Gournis D, Agostino RG. A spectro-microscopic investigation of Fe-Co bimetallic catalysts supported on MgO for the production of thin carbon nanotubes. *Carbon* 2010 10;48(12):3434-45.
30. Fu Q, Wagner T. Interaction of nanostructured metal overlayers with oxide surfaces. *Surface Science Reports* 2007 11/30;62(11):431-98.
31. Fu Q, Wagner T. Interaction of nanostructured metal overlayers with oxide surfaces. *Surf Sci Rep* 2007;62(11):431-98.
32. Burrows A, Kiely CJ, Hargreaves JSJ, Joyner RW, Hutchings GJ, Sinev MY, Tulenín YP. Structure/Function relationships in MgO-doped Nd₂O₃ Catalysts for the methane coupling reaction. *Journal of Catalysis* 1998 1/25;173(2):383-98.
33. Yuan G, Zheng J, Lin C, Chang X, Jiang H. Electrosynthesis and catalytic properties of magnesium oxide nanocrystals with porous structures. *Mater Chem Phys* 2011;130(1-2):387-91.
34. Hargreaves JSJ, Hutchings GJ, Joyner RW, Kiely CJ. The relationship between catalyst morphology and performance in the oxidative coupling of methane. *Journal of Catalysis* 1992 6;135(2):576-95.
35. Filkova DG, Petrov LA, Sinev MY, Tyulenín YP. Effect of the method of preparation of a Nd₂O₃-MgO catalyst on its efficiency in the reaction of oxidative coupling of methane. *Catal Lett* 1992;13(4):323-9.

36. Ding Y, Zhang G, Wu H, Hai B, Wang L, Qian Y. Nanoscale magnesium hydroxide and magnesium oxide powders: Control over size, shape, and structure via hydrothermal synthesis. *Chem Mater* 2001;13(2):435-40.
37. Reporting Physisorption data for gas/solid system. ; 1984. Cited By (since 1996): 1.
38. Flank AM, Delaunay R, Lagarde P, Pompa M, Jupille J. Epitaxial silver layer at the MgO(100) surface. *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* 1996;53(4):R1737-9.
39. M. Mohai IB. Correction for surface contaminations in XPS: A practical approach 1995(ECASIA 95 (Eds. H. J. Mathieu, B. Reihl, D. Briggs), John Willey & Sons, Chichester-New York-Brisbane-Toronto-Singapore):675-8.
40. Powell C. J. , Jablonski A. Base de datos NIST electron Effective-Attenuation-Length database, version1.3, NIST electron Effective-Attenuation-Length database - version 1.3, national instituteof standards and technology, gaithersburg, MD. 2011.
41. Romeo M, Bak K, Fallah E, Le Normand F, Hilaire L. XPS study of the reduction of cerium dioxide. *Surf Interface Anal* 1993;20(6):508-12.
42. Hillerová E, Vít Z, Zdražil M. Magnesia supported ni-mo sulfide hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation catalysts prepared by non-aqueous impregnation. *Appl Catal A Gen* 1994;118(2):111-25.
43. Fornasiero P, Dimonte R, Rao GR, Kaspar J, Meriani S, Trovarelli A, Graziani M. Rh-loaded CeO₂-ZrO₂ solid-solutions as highly efficient oxygen exchangers: Dependence of the reduction behavior and the oxygen storage capacity on the structural-properties. *Journal of Catalysis* 1995 1;151(1):168-77.
44. Stumphy B, Mudryk Y, Russell A, Herman D, Gschneidner Jr. K. Oxidation resistance of B2 rare earth–magnesium intermetallic compounds. *J Alloys Compounds* 2008 7/28;460(1–2):363-7.
45. Zhang X, Kevorkov D, Pekguleryuz MO. Study on the binary intermetallic compounds in the Mg–Ce system. *Intermetallics* 2009 7;17(7):496-503.
46. Okamoto H. Ce-mg (cerium-magnesium). *J Phase Equilib Diffus* 2011:1-2.
47. Zhang X, Kevorkov D, Pekguleryuz M. Stoichiometry study on the binary compounds in the Mg–Ce system—Part I. *J Alloys Compounds* 2009 5/5;475(1–2):361-7.